Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

179. BAND, 3. HEFT

MIT 14 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 16. FEBRUAR 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 179 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Korondán, I., und J. Zýka, Bemerkungen zum Gebrauch des Silber-Reduktors. Mit 1 Textabbildung 161

Davídek, J., Polarographische Bestimmung von Vanillin. Mit 3 Textabbildungen 165

Eisenbrand, J., Beiträge zur Fluorimetrie. V. Chininsulfat als Fluorescenzstandard. Messungen seiner Fluorescenzintensität in wäßrigen Lösungen und Eisessiglösungen mit Schwefelsäure- und Perchlorsäurezusätzen. Einflüsse von Puffergemischen. Mit 1 Textabbildung 170

Meyer, S., und O. G. Koch, Photometrische Bestimmung von Antimon mit Methylfluoron. Mit 4 Textabbildungen 175

Jackwerth, E., und H. G. Kloppenburg, Untersuchungen zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen in der Spurenanalyse durch Röntgenfluorescenzspektroskopie. Mit 4 Textabbildungen 186

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für analytische und anorganische Chemie, Universität Debrecén (Ungarn) und Institut für analytische Chemie, Karlsuniversität, Praha (Tschechoslowakei)

Bemerkungen zum Gebrauch des Silber-Reduktors

Von

IRÉN KORONDÁN und JAROSLAV ZÝKA

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 10. September 1960)

Zur Reduktion von Titan(IV) werden meist Zink[1–3,6,8,9,13], Cadmium[5,11] oder die Amalgame dieser Metalle gebraucht. Der Silberreduktor mit seiner geringeren Reduktionswirkung reduziert unter den üblichen Versuchsbedingungen die Ti^{IV}-Verbindungen nicht. Auf Grund dieser Tatsache haben WALDEN u. Mitarb.[12], mit Hilfe des Silberreduktors Fe^{III} und V^{V} in salzsaurer Lösung neben Ti^{IV} bestimmt. Dagegen wird in einem zusammenfassenden Referat von YOSHIMURA[14] mitgeteilt, daß $TiCl_4$ neben V, W und Mo in schwefelsaurem Medium mit metallischem Silber auch zu reduzieren sei.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Umstände zu untersuchen, die die quantitative Reduktion von Ti^{IV} mit metallischem Silber ermöglichen. Die erhaltenen Resultate wurden zur Bestimmung des Titans mit Hilfe des Silberreduktors angewendet.

Wir gingen von der bekannten Tatsache aus, daß das formale Redoxpotential eines Redoxsystems außer durch den p_H-Wert und die Temperatur der Lösung auch durch die Komplexbildner, die in der Lösung anwesend sind, in hohem Maße beeinflußt wird. Die Komplexbildung kann beim Ti^{4+}/Ti^{3+}-System zu großen Änderungen des Redoxpotentials führen, wie die Versuche von KOLTHOFF[7], sowie von SYROKOMSKIJ u. SILAJEVA[10] gezeigt haben. Nach den letzten Verfassern sind besonders Essigsäure und $(NH_4)_2SO_4$ zur Hebung des Ti-Redoxpotentials und damit zur Stabilisierung der Ti^{III}-Ionen gegenüber der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs geeignet.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir geprüft, ob außer den oben genannten Verbindungen auch andere Komplexbildner eine ausreichende Hebung des Redoxpotentials des Ti^{4+}/Ti^{3+}-Systems bewirken. Die Versuche erstreckten sich auf Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und ÄDTA (das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure). Es zeigte sich, daß außer $(NH_4)_2SO_4$ und Essigsäure auch ÄDTA das Redoxpotential des untersuchten Systems stark erhöht. Bei der im zweiten Teil beschriebenen analytischen Bestimmung des Titans ist aber ÄDTA nicht

anzuwenden, da es mit den zur Titan(III)-bestimmung gebräuchlichen oxydierenden Maßlösungen ($Cr_2O_7^{2-}$-, Ce^{4+}-, Fe^{3+}-Lösungen) reagiert. Da Essigsäure mit Ti^{III} einen beinahe ebenso stabilen Komplex bildet wie ÄDTA, haben wir bei unseren Versuchen im salzsauren Medium Essigsäure als Komplexbildner angewandt. In ihrer Gegenwart konnte Titan(IV) im Silberreduktor quantitativ reduziert und neben fremden Ionen maßanalytisch bestimmt werden.

Experimenteller Teil

Reagentien und Apparatur

Als *Titan(IV)-Stammlösung* diente eine 0,1 n $TiOCl_2$-Lösung, die auf folgende Art hergestellt wurde: TiO_2 p. a. (Produktionsgesellschaft für feine Chemikalien, Ungarn) wurde nach nassem Aufschluß mit Hilfe von Na_2SO_4 gelöst, aus der Lösung wurde $Ti(OH)_4$ mit Ammoniumhydroxyd gefällt und der Niederschlag nach gründlichem Auswaschen in 10 n Salzsäure wieder gelöst. Den Faktor der Lösung bestimmten wir gravimetrisch.

0,1 n Fe^{3+}-*Stammlösung*: 48,22 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ p. a. (Chinoin) wurden in 500 ml Wasser gelöst, die Lösung wurde nach Zugabe von 25,00 ml konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Der Faktor der Lösung wurde gravimetrisch (als Fe_2O_3) bestimmt.

Der Silber-Reduktor wurde nach den Angaben in unserer früheren Mitteilung[4] hergestellt.

Die im Laufe der Reduktion entstandene Ti^{III}-Menge bestimmten wir durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Eisen(III)-lösung. Zur Durchführung der Titration diente das Titroskop „Radelkisz Titrimeter 923" mit einem glatten Platinblech als Indicatorelektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode als Vergleichselektrode. Titriert wurde im CO_2-Strom.

Versuchsergebnisse und ihre Bewertung

Nach unseren Versuchen geht die Titan(IV)-reduktion zwischen 80 und 90° C quantitativ vor sich, deshalb haben wir unsere Messungen immer in diesem Temperaturbereich durchgeführt. Die Durchflußgeschwindigkeit der Lösung durch die Säule betrug immer 2 ml/min. Diese Geschwindigkeit erwies sich bei entsprechenden Versuchen als besonders günstig. Bei größerer Geschwindigkeit wird die Reduktion unvollständig.

Zur Feststellung des Einflusses der HCl-Konzentration auf die Ti^{IV}-Reduktion haben wir Versuche mit 7,11 mg Ti^{IV} im Volumen von 20 ml durchgeführt, wobei die HCl-Konzentration zwischen 0,1 n und 10 n geändert wurde. Vor der Reduktion wurde der Reduktor mit Salzsäure ausgespült, deren Konzentration mit der HCl-Konzentration der Probe übereinstimmte. Nach Beendigung der Reduktion wurde der Reduktor wieder mit 3×10 ml der Waschflüssigkeit ausgespült; die Spülflüssigkeit wurde mit der reduzierten Lösung vereinigt. Dann erfolgte die Ti^{III}-Titration mit 0,1 n Fe^{III}-Lösung im CO_2-Strom bei 25° C. Der Potentialsprung ist scharf (100 mV für 0,05 ml 0,1 n Maßlösung), die Inflexion liegt bei 385 mV. Kurve A der Abb. 1 zeigt die Versuchsergebnisse. Man

erkennt, daß die Zunahme der HCl-Konzentration anfangs langsamer, zwischen 5—6 n HCl in immer größerem Maße die Ti^{IV}-Reduktion fördert. Bei einer bestimmten HCl-Konzentration (8 n) werden 95,12% des angewandten Titans reduziert. Eine weitere Vergrößerung der HCl-Konzentration erhöht den Reduktionsanteil nicht mehr.

Um den Einfluß der komplexbildenden Essigsäure zu prüfen, haben wir Lösungen untersucht, deren Konzentration an Essigsäure 3,2 n betrug und deren HCl-Konzentration wie oben geändert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kurve B (Abb. 1) dargestellt. Die Kurve zeigt, daß der Grad der Reduktion mit der Zunahme der HCl-Konzentration auch in Anwesenheit von Essigsäure wächst. Die Reduktion von Ti^{IV} wird hier aber bereits bei 7 n HCl quantitativ. Diese Beobachtung befindet sich in vollem Einklang mit den Ergebnissen von Syrokomskij u. Silajeva[10], die festgestellt haben, daß Ti^{IV} mit Essigsäure einen stabilen Komplex mit der Dissoziationskonstante 10^{-25} bildet.

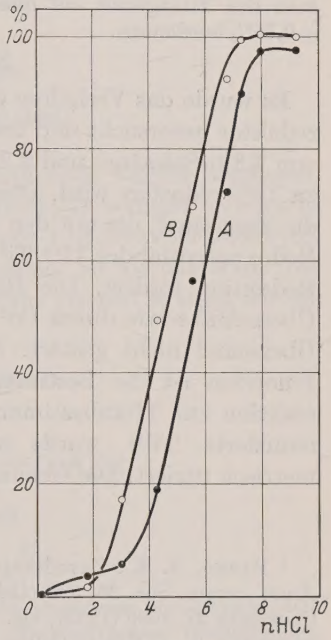


Abb. 1. Reduktion von Titan(IV) in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration. *A* Ohne Essigsäure; *B* Mit 3,2 n Essigsäure

Einfluß von Fremdionen auf die Ti^{IV}-Reduktion

Wir haben den Einfluß zahlreicher Ionen auf die Ti^{IV}-Reduktion untersucht und folgendes ermittelt: Eisen(III)-ionen stören die Reduktion und Bestimmung des Titans selbst in zehnfachem Überschuß nicht, wenn die Reduktion in 7 n Salz- und 3,2 n Essigsäure durchgeführt wird. Von den in Ti-Erzen und Ti-Legierungen häufig vorkommenden Ionen wirken die Ionen von Co, Ni, Mn auch in fünffachem Überschuß nicht störend, dagegen stören Mo-, U-, W- und V-Verbindungen, da sie zu niedrigeren Valenzstufen reduziert werden. Auch Fluoride, die mit Ti^{IV} einen stabilen Komplex bilden, stören die beschriebene Bestimmung.

Analytische Auswertung

Nach unseren Versuchen eignet sich das beschriebene Verfahren gut zur *Titanbestimmung im Ferrotitan*, wobei wir folgendermaßen verfuhren:

1,00 g Ferrotitan wurde in 50 ml 10%iger Schwefelsäure gelöst. In der Lösung wurden Fe und Ti mit Salpetersäure (D 1,48) oxydiert. Nach dem Entfernen der unlöslich gebliebenen Kohleteilchen durch Filtration wurde die Lösung bis zur

Bildung von Schwefelsäurenebeln abgedampft. Der Rest wurde in Wasser gelöst und wieder eingedampft. Der neue Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und zu einem Volumen von 100 ml verdünnt. 5 ml dieser Lösung wurden in einem 20 ml-Meßkolben mit 11 ml konz. Salzsäure und 4 ml Eisessig versetzt. Diese Lösung wurde bei 85°C mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2 ml/min durch den Silberreduktor fließen gelassen. Der Kolben und der Reduktor wurden drei- bis viermal mit wenig 8 n Salzsäure durchgespült. Waschflüssigkeit und reduzierte Ti-Lösung wurden vereinigt und bei Zimmertemperatur im CO_2-Strom potentiometrisch mit 0,1 n $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung titriert. Nach unseren Erfahrungen kann man den Titangehalt auf diese Art mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 0{,}75\%$ bestimmen.

Zusammenfassung

Es wurde das Verhalten des Ti^{4+}/Ti^{3+}-Systems gegenüber dem Silberreduktor untersucht und festgestellt, daß Ti^{IV} bei 85°C in dem Medium von 7,3 n Salzsäure und 3,2 n Essigsäure am Silberreduktor quantitativ zu Ti^{III} reduziert wird. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, daß die Essigsäure, die mit den Ti-Ionen einen stabilen Komplex bildet, das Redoxpotential des Ti^{4+}/Ti^{3+} Systems erhöht und damit die quantitative Reduktion fördert. Die Reduktion wird durch Eisen in zehnfachem Überschuß sowie durch Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} und PO_4^{3-} in fünffachem Überschuß nicht gestört. In Anwesenheit von Mo^{VI}, U^{VI}, W^{VI} und Fluoriden ist die Bestimmung nicht durchführbar. Die Reduktionsreaktion zur Titanbestimmung wurde im Ferrotitan angewendet. Das reduzierte Ti^{III} wurde mit einer $Fe_2(SO_4)_3$-Maßlösung potentiometrisch titriert. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm 0{,}75\%$.

Literatur

[1] Babko, A. K.: Zavodskaja Laborat. **6**, 950 (1937). — [2] Coll, S. S.: Bull. Amer. ceram. Soc. **20**, 329 (1941). — [3] Dilts, R. V., u. N. H. Furman: Analyt. Chemistry **27**, 1596 (1955); vgl. diese Z. **151**, 382 (1956). — [4] Doležal, J., J. Drahoňovský u. J. Zýka: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3649 (1959); vgl. diese Z. **176**, 131 (1960). — [5] Flaschka, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 242 (1950); vgl. diese Z. **132**, 289 (1951). — [6] Knowles, H. B., u. G. E. F. Lundell: Ind. Engng. Chem. **16**, 723 (1924). — [7] Kolthoff, I. M.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 768 (1924). — [8] Schippy, B. A.: Analyt. Chemistry **21**, 698 (1949). — [9] Stevens, R. E., F. S. Grimold u. M. K. Carron: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 387 (1943). — [10] Syrokomskij, V. S., u. Je. V. Silajeva: Zavodskaja Laborat. **15**, 896, 1015 (1949); vgl. diese Z. **132**, 120 (1951). — [11] Treadwell, W. D.: Helv. chim. Acta **4**, 551 (1921); **5**, 732 (1922). — [12] Walden, G. H., S. M. Edmonds u. L. P. Hammett: J. Amer. chem. Soc. **56**, 350 (1934). — [13] Yoshimura, Ch.: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **72**, 934 (1951). — [14] Yoshimura, Ch.: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **73**, 362 (1952).

Dozent Dr. Jaroslav Zýka,
Lehrstuhl für analytische Chemie der Karlsuniversität, Prag 2, Albertov 2030, Tschechoslowakei

Institut für Lebensmittel-Chemie und -Untersuchung
an der Chemisch-technologischen Hochschule in Prag (Tschechoslowakei)

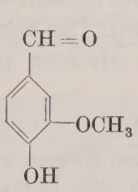
Polarographische Bestimmung von Vanillin

Von
JIŘÍ DAVÍDEK

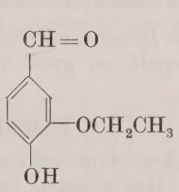
Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Oktober 1960)

In der Lebensmittelbranche wird der natürliche Vanille-Riechstoff, das Vanillin(I) (3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd) weniger gebraucht als das synthetische Äthylvanillin(II) (3-Äthoxy-4-hydroxybenzaldehyd), weil dieses einfacher darzustellen und wirksamer ist als das erste. Die Aromaintensität des Äthylderivates ist ungefähr viermal so stark wie die des Methylderivates.



I



II

Zur Bestimmung von Vanillin sind mannigfache chemische und physikalisch-chemische Methoden vorgeschlagen worden. Die gravimetrischen Bestimmungsmethoden als 2,4-Dinitrophenylhydrazon oder m-Nitrophenylhydrazol[13] sind unspezifisch und werden von in der Probe enthaltenen aldehydischen und ketonischen Substanzen gestört. Maßanalytische Verfahren beruhen auf der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Titration der entstandenen Säure[14], auf der Umsetzung mit Hydroxylaminchlorhydrat zum Oxim und Titration der frei gewordenen Chlorwasserstoffsäure oder des Hydroxylaminüberschusses[1,4,7,11], auf der direkten Titration mit Chloramin T in Anwesenheit von Bromid[2] oder auf der Oxydation mit einem Überschuß an Chloramin T und jodometrischer Bestimmung des unverbrauchten Restes an Oxydationsmittel[3]. Alle diese Methoden sind zur Untersuchung von Vanillin in reinem Zustand gut geeignet, in Lebensmittelmaterial geben sie in der Regel keine verläßlichen Resultate. Zu diesem Zweck werden meist colorimetrische Verfahren gebraucht, die auf der Reduktion von Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure zu den entsprechenden Blaulösungen beruhen[8,10,12,16]. Ein UV-spektrophotometrisches Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß Vanillin in Äthanollösung 2 charakteristische Maxima bei 308 nm und 278 nm besitzt[9]. Nach chromatographischer Reinigung der Probe[15] kann Vanillin auch neben anderen in natürlichen und künstlichen Vanille-Essenzen enthaltenen Stoffen bestimmt werden.

Ein polarographisches Bestimmungsverfahren von Vanillin beruht auf der Reduktion der Aldehydgruppe an der Quecksilbertropfelektrode[5,17]. Als Grundelektrolyt dient 0,1 m Ammoniumchloridlösung. Das Verfahren ist spezifischer und genauer als es die colorimetrischen Verfahren sind. Bei der Untersuchung von Vanillinzucker ergeben sich aber unbefriedigende Resultate, da höhere Zuckerkonzentrationen eine Verschiebung des Halbstufenpotentials zu negativeren Werten bewirken und die entstehenden Stufen schlecht ablesbar werden. In der letzten Zeit ist auch eine oscillopolarographische Methode zur Bestimmung von Vanillin in Vanillinzucker und Puddingpulvern ausgearbeitet worden, bei der das Vanillin in Semicarbazon übergeführt wird[18]. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die Eichkurve keinen linearen Charakter hat.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine neue polarographische Bestimmungsmethode, die von der Kondensation der aldehydischen Gruppe mit Hydroxylamin unter Bildung von Oxim Gebrauch macht: $HO \cdot CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot CH{=}O + NH_2OH \rightarrow HO \cdot CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot CH{=}NOH + H_2O$. Das gebildete Oxim ist polarographisch wirksam[6]. Der Vorteil dieser Art von Bestimmung liegt in der quantitativen und schnellen Kondensation der aldehydischen Gruppe und in der Reduktion des entstehenden Oxims bei positiveren Potentialen. Die Empfindlichkeit der Methode ist doppelt so groß wie die der direkten polarographischen Bestimmung.

Experimenteller Teil

Apparatur. Zur Aufnahme der polarographischen Kurven wurden benützt: Ein Polarograph nach HEYROVSKÝ, hergestellt von der Firma Zbrojovka, n. p., Type V 301, und das Kalousek-Gefäß mit getrennter gesättigter Quecksilber(I)-sulfatelektrode. Bei einer Reservoirhöhe $h = 65$ cm waren die Durchflußgeschwindigkeit der benutzten Capillare 2,4 mg/sec und die Tropfzeit 3,1 sec.

Lösungen. 1. 0,001 m Vanillinlösung in dest. Wasser, 2. 1 m Hydroxylaminchlorhydratlösung in dest. Wasser, 3. Acetat- und Phosphatpufferlösungen. Alle Lösungen sind aus Chemikalien vom Reinheitsgrad p. a. bereitet.

Auf der Suche nach den günstigsten Bedingungen für die polarographische Bestimmung wurde festgestellt, daß die Kondensation mit Hydroxylamin und die Reduktion des Oxims am besten im Phosphatpuffer von p_H 5,9 verlaufen. Die Stufe ist dann genau doppelt so hoch wie die Stufe von Vanillin vor der Kondensation (Abb. 1). Das entstehende Oxim ist in dem Puffermilieu beständig, die Stufenhöhe ändert sich auch nach 3stündigem Stehen nicht. Die Geschwindigkeit der Kondensation ist von der Konzentration an Hydroxylamin abhängig; bei kleineren Konzentrationen muß das Reaktionsgemisch erwärmt werden, wenn die Kondensation quantitativ verlaufen soll.

Das Vanillinoxim wird im Phosphatpuffer von p_H 5,9 beim Halbstufenpotential — 0,93 V in einer einzigen, gut entwickelten Vierelektronenstufe reduziert. Die Stufenhöhe des Oxims ist innerhalb einer breiten

Grenzspanne eine lineare Funktion der Vanillinkonzentration; das Verfahren eignet sich gut zur analytischen Auswertung (Abb. 2). Wir haben

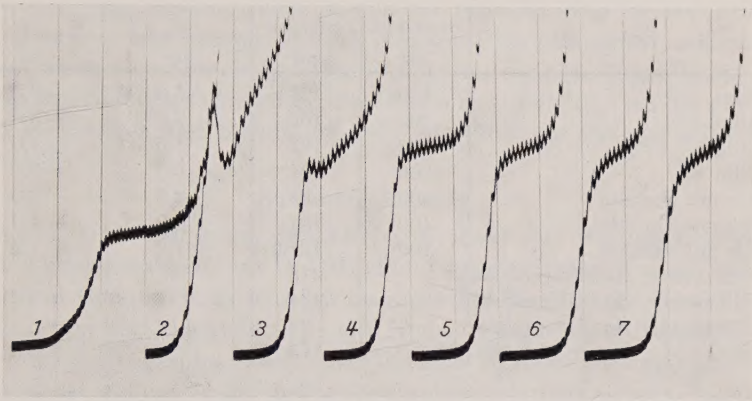


Abb. 1. *Kondensation von Vanillin mit Hydroxylamin in Abhängigkeit vom pH-Wert.* Konzentrationen in der polarographierten Lösung: $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Vanillin, 0,1 m Hydroxylaminchlorhydrat. Kondensiert 6 min bei Zimmertemperatur; *h* 65 cm, 190 mV/absc.; von der fünften Windung ab. Empfindlichkeit 1:30. Kurve *1*: (0,1 m NH_4Cl, ohne Hydroxylamin). Kurve *2*: Acetatpuffer p_H 3,6. Kurve *3*: Acetatpuffer p_H 4,5; Kurve *4*: Phosphatpuffer p_H 5,9; Kurve *5*: Phosphatpuffer p_H 6,78; Kurve *6*: Phosphatpuffer p_H 8.06; Kurve *7*: Britton-Robinson-Puffer p_H 11,29

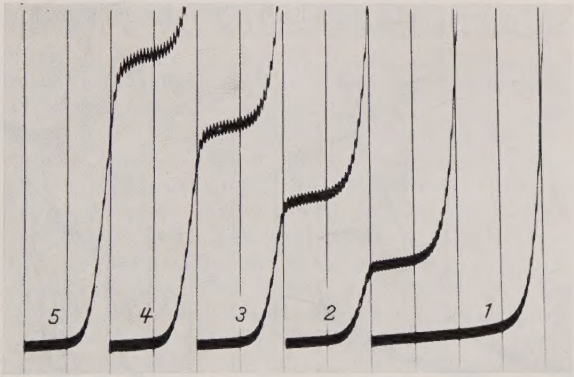


Abb. 2. *Eichkurve von Vanillin.* Konzentration von Hydroxylamin in der polarographierten Lösung 0,1 m Phosphatpuffer p_H 5,9; *h* 65 cm, 190 mV/absc; von der fünften Windung ab. Empfindlichkeit 1:40. Konzentrationen von Vanillin in der polarographierten Lösung: Kurve *1*: 0; Kurve *2*: $2 \cdot 10^{-4}$ m; Kurve *3*: $4 \cdot 10^{-4}$ m; Kurve *4*: $6 \cdot 10^{-4}$ m; Kurve *5*: $8 \cdot 10^{-4}$ m

das Verfahren zu Bestimmungen von Vanillin sowohl in reinem Zustand als auch im Vanillinzucker mit Erfolg angewendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle verzeichnet.

Arbeitsgang. Die abgewogene Menge Vanillin oder Vanillinzucker wird in dest. Wasser gelöst. 1—5 ml dieser Lösung, je nach der erwarteten Konzentration, werden

im Kalousek-Gefäß mit 4 ml Phosphatpufferlösung p_H 5,9 und 1 ml 1 m Hydroxylaminchlorhydratlösung versetzt, die Lösung wird mit dest. Wasser zu 10 ml

Tabelle

Probe	eingetragen mg	gefunden mg	Differenz mg	Differenz %
Vanillin	130	125	— 5,0	— 6,5
Vanillin	100	103	+ 3,0	+ 3,0
Vanillin	100	101	+ 1,0	+ 1,0
Vanillin	200	194	— 6,0	— 3,0
Zucker mit Vanillin	100	98	— 2,0	— 2,0
Zucker mit Vanillin	100	104	+ 4,0	+ 4,0
Zucker mit Vanillin	100	101,2	+ 1,2	+ 1,2
Vanillinzucker, Handelsprodukt		218		
Vanillinzucker, Handelsprodukt		184		
Vanillinzucker, Handelsprodukt		93		
Vanillinzucker, Handelsprodukt		113		

aufgefüllt. Nach Entfernung von Sauerstoff wird die polarographische Kurve aufgenommen. Bei reinem Vanillin wertet man mit der Eichkurve aus, bei Vanillinzucker verwendet man die Methode der Standardzugabe, um den Einfluß von Zucker auf die Stufenhöhe des Oxims zu eliminieren.

Diskussion und Schlußfolgerung

Die neu ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Vanillin in der Form von Vanillinoxim weist gegenüber den bisher gebrauchten Methoden

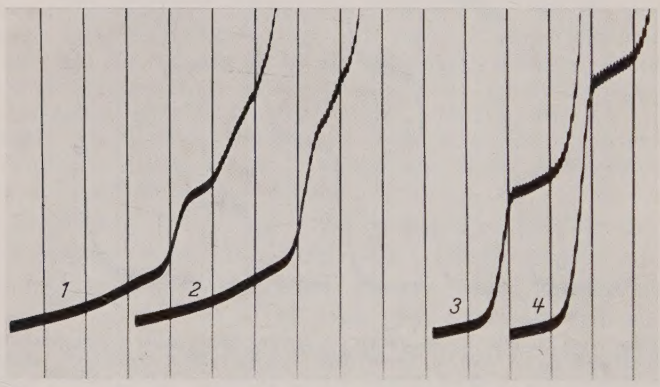


Abb. 3. *Bestimmung von Vanillin im Vanillinzucker. h* 65 cm; 190 mV/absc.; von der fünften Windung ab. Empfindlichkeit 1:10. Direkte Bestimmung: Kurve *1*: 5 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung + 5 ml 1%ige Vanillinzuckerlösung. Kurve *2*: wie (1) + 0,1 ml 0,01 m Vanillinlösung. Bestimmung nach Überführung in Oxim: Kurve *3*: 4 ml Phosphatpuffer p_H 5,90 + 5 ml 1%ige Vanillinzuckerlösung + 1 ml 1%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung. Kurve *4*: wie (*3*) + 0,1 ml 0,01 m Vanillinlösung

manchen Vorteil auf. Durch ihre Spezifität übertrifft sie die gravimetrischen, titrimetrischen und spektrophotometrischen Methoden, und durch ihre Empfindlichkeit auch die direkte polarographische Bestim-

mung. Vanillinoxim wird an der Quecksilbertropfelektrode vier-elektronisch reduziert, während bei der direkten polarographischen Bestimmung die freie aldehydische Gruppe bloß zwei-elektronisch reduziert wird. Der Vorteil der neuen Methode liegt auch in der Tatsache, daß die Reduktion des Oxims bei verhältnismäßig stark positiven Potentialen vor sich geht, was vor allem von Bedeutung ist bei Proben mit einer größeren Konzentration an oberflächenaktiven Stoffen. Diese bewirken, daß bei der direkten polarographischen Bestimmung die Vanillinstufe schlecht ablesbar ist (Abb. 3).

Zusammenfassung

Es wird eine neue polarographische Methode zur Bestimmung von Vanillin beschrieben, die zur Untersuchung von Vanillinzucker und vanillinhaltigen Genußmitteln sehr gut geeignet ist. Die Methode beruht auf der Reaktion der Aldehydgruppe mit Hydroxylamin unter Bildung von Oxim, das polarographisch aktiv ist. Die neue Methode ist empfindlicher und genauer als das bisher bekannte direkte polarographische Bestimmungsverfahren von Vanillin.

Literatur

[1] Barker, B. F., u. H. M. Perry: Perfum. essent. Oil. Rec. **43**, 358 (1952); vgl. Chem. Abstr. **47**, 3185 (1956). — [2] Berka, A., u. J. Zýka: Československ. farmac. **6**, 335 (1956). — [3] Berka, A., u. J. Zýka: Chem. listy **50**, 131 (1956). — [4] Böhme, H., u. O. Winkler: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **99**, 22 (1954); vgl. diese Z. **144**, 279 (1955). — [5] Brdička, R.: Časopis českého lékárnictva, vědecká příloha **58**, 37 (1956). — [6] Davídek, J.: Nature (London) im Druck. — [7] Diding, E., u. H. Hellberg: Farmac. Revy **47**, 109 (1948); vgl. Chem. Abstr. **42**, 3288 (1948). — [8] Englis, D. T., u. M. Manchester: Analyt. Chemistry **21**, 591 (1949); vgl. diese Z. **131**, 301 (1950). — [9] Herzog, R. O., u. A. Hillmer: Ber. dtsch. chem. Ges. **64 B**, 1288 (1932). — [10] Lynch, H. J., u. N. Deahl: J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 429 (1940); vgl. Chem. Zbl. **112 I**, 980 (1941). — [11] Martin, M. L., K. L. Kelly u. M. V. Green: J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **35**, 220 (1946); vgl. Chem. Abstr. **40**, 7513 (1946). — [12] Official Methods of Analysis A. O. A. C., Washington, 1950. — [13] Pritzker, J., u. R. Jungkunz: Pharmac. Acta Helvetiae **4**, 15 (1929). — [14] Sharp, L. K.: Analyst **76**, 215 (1951); vgl. diese Z. **134**, 299 (1951/52). — [15] Way, R. M., u. W. R. Gailey: J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 726 (1951); vgl. Chem. Abstr. **45**, 10498 (1951). — [16] Wilson, J. B.: J. Assoc. off. agric. Chemists **25**, 155 (1942); vgl. Chem. Abstr. **36**, 2341 (1942). — [17] Winkel, A., u. G. Proske: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1917 (1936); vgl. diese Z. **109**, 269 (1937). — [18] Woggon, H., u. K. Rauscher: Nahrung **3**, 161 (1959); vgl. diese Z. **175**, 300 (1960).

Ing. Jiří Davídek, Chemisch-technologische Hochschule, Prag 6, Dejvice (ČSR), Technická 1905

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken

Beiträge zur Fluorimetrie

V. Chininsulfat als Fluorescenzstandard. Messungen seiner Fluorescenzintensität in wäßrigen Lösungen und Eisessiglösungen mit Schwefelsäure- und Perchlorsäurezusätzen. Einflüsse von Puffergemischen*

Von

J. Eisenbrand

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 4. Oktober 1960)

Bekanntlich ist saures Chininsulfat mit seiner schönen hellblauen Fluorescenz ein vielgebrauchter Standard für fluorimetrische Messungen und eine vielfach zur quantitativen Festlegung von Fluorescenzen unbekannter Herkunft, aber etwa gleicher Fluorescenzfarbe benutzter Stoff[1].

Die Hauptgründe dafür sind:

1. Chininsulfat ist gut definierbar und in großer Reinheit als kristalliner Stoff zugänglich.

2. Es besitzt in sauren Lösungen gute Haltbarkeit, wenn die Bedingungen nicht zu extrem gewählt werden (siehe später).

3. Es absorbiert in ultraviolettem Spektralgebiet die meist für die Fluorimetrie gebrauchte Liniengruppe der Quecksilberlampe bei 366 nm fast maximal. Das Absorptionsmaximum liegt ganz in der Nähe dieser Liniengruppe des Quecksilberbogens[7].

Aus der in dem IV. Beitrag[7] veröffentlichten Lichtabsorptionskurve ersieht man leicht, daß hohe Lichtabsorption und parallel dazu hohe Fluorescenzintensität auch für das kürzerwellige UV von 313 nm vorhanden sind und daß auch bei 253,7 nm Chininsulfat noch für einen brauchbaren Standard genügende Lichtabsorption und damit Fluorescenz besitzt.

Wie in früheren Mitteilungen[6,7] wurde zur monochromatischen Isolierung der Strahlung von 366 nm der Monochromator des Spepho PMQ II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, benützt. Die Fluorescenzstrahlung wurde durch ein Filter W_1 der Firma Schott & Gen., Mainz, von störendem Primärlicht befreit, die Fluorescenzintensität wurde mit Vervielfacherphotozelle, wie früher beschrieben, gemessen.

Nun wurde bereits früher bei wäßrigen Lösungen gefunden, daß die Fluorescenz von Chininsulfat eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung zeigt, die darauf zurückzuführen ist, daß

* IV. Mitt.: Eisenbrand, J., u. M. Raisch: diese Z. **177**, 1 (1960).

die Lösungen in einem bestimmten p_H-Intervall das Chinin teils als stark fluorescierendes Ion und teils als fast nicht mehr fluorescierende undissoziierte Base enthalten. Dieses p_H-Intervall liegt zwischen p_H 6 und p_H 3. Bei kleineren p_H-Werten sollte man keine Änderungen der Fluorescenzintensität mehr erwarten, da auch trotz der nur schwach basischen Funktion des Chinolinrestes im Chininmolekül hier die Hydrolyse völlig zurückgedrängt ist, so daß das Chinin völlig als fluorescierendes Ion vorliegt. Man sollte danach für wäßrige Chininsulfatlösungen mit $p_H \leq 2$ ein Gebiet konstanter Fluorescenzintensität erwarten. Das

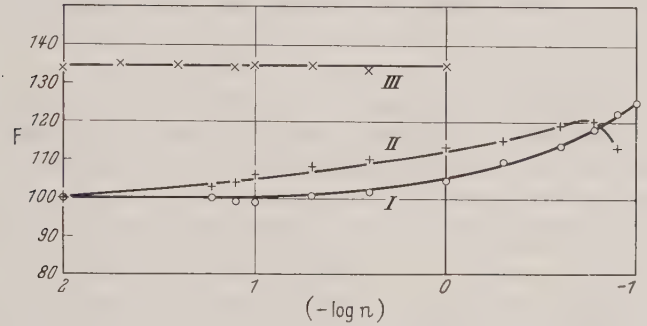


Abb. 1. Abhängigkeit der Fluorescenzintensität von der Normalität der zugesetzten Säure. (Erläuterung siehe im Text)

Ergebnis der Prüfung dieser Annahme zeigt Abb. 1. Es wurden dabei der Chininsulfatlösung ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) steigende Mengen Schwefelsäure (I) und Perchlorsäure (II) zugegeben. Die Säurestärke wurde nicht in p_H-Werten, sondern in negativen Logarithmen der Normalitäten ($-$ lg n) auf der Abszisse aufgetragen, um die Frage der Dissoziation bzw. Aktivität starker Säuren hier nicht zu berühren, da sie für solche Standardisierungen nicht primär notwendig ist. Auf der Ordinate ist, wie früher[6], die gemessene Fluorescenzintensität F aufgetragen. Die Fluorescenzintensität in 0,01 n Schwefelsäure wurde gleich 100 gesetzt.

Man ersieht aus Abb. 1, daß die Fluorescenzintensität zwischen 0,01 und 0,2 n Schwefelsäurezusatz sich nicht ändert (I). Bei höheren Säurekonzentrationen erfolgt ein Anstieg der Fluorescenzintensität. Bei Zusatz von Perchlorsäure erfolgt der Anstieg schon früher, bei etwa 0,02 n (II). Ganz anders verläuft die Kurve (III), wenn man statt Perchlorsäure in Wasser Perchlorsäure in Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Jetzt ist die Fluorescenzintensität bereits bei Zusätzen von 0,01 n Perchlorsäure konstant und bleibt dies bis 1 n. Besonders auffallend ist, daß der Säurezusatz zu Fluorescenzerhöhungen führt, die über die durch konzentriertere Säuren in wäßrigen Lösungen verursachten erheblich hinausgehen.

Die Fluorescenzintensitäten von Chininsulfatlösungen in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration wurde bereits 1927 von DESHA, SHERRILL u. HARRISON[2] gemessen, wobei Lösungen zwischen 0,8 n und 10 n Schwefelsäure untersucht wurden; als Meßinstrument diente das Nephelometer von KOBER. Soweit solche Schwefelsäurelösungen verwendet wurden, stimmen die Ergebnisse der Autoren mit den unseren befriedigend überein. Kleinere Konzentrationen an Schwefelsäure verwendeten die Autoren nicht, sondern statt dessen Biphthalatpuffer zur Festlegung der Wasserstoffionenkonzentration nach CLARK u. LUBS[9]. In diesen Pufferlösungen weichen ihre Ergebnisse erheblich von den unseren ab, z. B. werden bei p_H 2, entsprechend etwa unseren Messungen mit 0,01 n Schwefelsäurezusatz, erheblich geringere Fluorescenzwerte gefunden als von uns. Um diese Differenzen aufzuklären, haben wir vergleichende Messungen der Fluorescenzintensitäten von Chininsulfat, gelöst in Phosphatpuffern und in Biphthalatpuffern durchgeführt. Die Biphthalatpuffer enthielten Schwefelsäure anstelle von Salzsäure.

Die Ergebnisse zeigt Tab. 1. In Spalte I sind die p_H-Werte, in Spalte II die mit Hilfe der Gleichung $p_{OH} = 14 - p_H$ errechneten p_{OH}-Werte eingetragen, Spalte III gibt die gemessenen Fluorescenzintensitäten F, in Spalte IV ist der Wert F_0/F eingetragen, wobei $F_0 = 100$ gesetzt ist und

Tabelle 1. *Fluorescenzumschlag des Chinins ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in Phosphatpuffern*

I p_H	II p_{OH}	III F	IV F_0/F	V $c_{OH^-} \cdot 10^{10}$	VI $K \cdot 10^{10}$
5,0	9,0	28,7	3,49	10	4,0
5,2	8,8	19,3	5,18	16	3,8
5,4	8,6	13,3	7,53	25	3,8
5,6	8,4	8,6	11,6	40	3,8
5,8	8,2	5,9	16,9	63	4,0
6,0	8,0	4,2	23,8	100	4,4
				Mittel:	3,9

die Fluorescenzintensität in 0,01 n Schwefelsäure darstellt. In Spalte V ist die aus Spalte II durch Entlogarithmieren ermittelte Hydroxylionenkonzentration c_{OH^-} eingetragen. Die elektrolytische Dissoziationskonstante (VI) ergibt sich aus IV und V nach der bekannten Formel[3] $K = c_{OH^-}/(F_0/F - 1)$, wobei F/F_0 der Dissoziationsgrad ist.

In Tab. 2 sind die in Biphthalatpuffern ermittelten Fluorescenzintensitäten F_B den aus den Werten der Tab. 1 für gleiche p_H-Werte durch Berechnung mit Hilfe der Dissoziationskonstante des Chinins in Phosphatpuffern ermittelten Fluorescenzintensitäten F_p gegenübergestellt. Aus dem Vergleich von Spalte II und III ersieht man, daß bei allen untersuchten p_H-Werten die Fluorescenzintensität in Biphthalatpuffern geringer ist als in Phosphatpuffern. Früher wurde bereits gefunden, daß Phosphatpuffer keine Löschwirkung besitzen, sondern die Fluorescenzintensität des Chinins allein durch Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation schwächen. Daraus kann man die zweite elektrolytische Dissoziationskonstante des Chinins bestimmen. Wie Spalte VI der

Tab. 1 zeigt, ist diese im Mittel $3{,}9 \cdot 10^{-9}$, in Übereinstimmung mit früheren Messungen von uns[3]. Aus dem Vergleich der aus Tab. 1 berechneten Fluorescenzintensitäten mit den in Biphthalatpuffern gefundenen läßt sich nun folgern, daß die geringere Fluorescenzintensität

Tabelle 2. *Vergleich der berechneten Fluorescenzintensitäten des Chinins ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) mit den in Biphthalatpuffern gefundenen*

I p_H	II F_B	III F_P	IV F_P/F_B	V c_B	VI K_L
2,8	59,6	98,5	1,65	0,078	0,120
3,7	38,6	89,5	2,32	0,166	0,126
4,0	31,9	80,0	2,52	0,184	0,121
				Mittel:	0,122

bei letzteren bei gleichem p_H-Wert auf eine zusätzliche Löschwirkung des Biphthalations zurückzuführen ist. Die Konzentrationen des negativ einwertigen Biphthalations kann man nun mit Hilfe der bekannten[10] elektrolytischen Dissoziationskonstante der ersten Stufe der Phthalsäure ($K = 1 \cdot 10^{-3}$) berechnen. Sie sind in Spalte V für die Pufferkonzentration 0,2 mol/l eingetragen.

Die bekannte Löschergleichung, die der Dissoziationsformel (siehe oben) formal analog ist[5], läßt nun aus den in Tab. 2 angegebenen Werten die Löschkonstante K_L des Biphthalations errechnen. Sie ergibt sich aus $c_B/(F_P/F_B - 1) = K_L$ im Mittel zu $K_L = 0{,}122$. Dieser Wert besagt, daß in einer Lösung, welche 0,122 Mol Biphthalatanionen enthält, die Fluorescenz des Chininions auf die Hälfte gelöscht wird. Das einwertige Anion der Phthalsäure ist also nur ein schwacher Fluorescenzlöscher im Vergleich zu den Halogenanionen Cl^-, Br^-, J^-, welche in etwa 20—30mal stärkerer Verdünnung die gleiche Löschwirkung ausüben*. Jedoch führt die Nichtbeachtung dieser schwachen Löschwirkung der Biphthalatpuffer erstens zu einer unzutreffenden elektrolytischen Dissoziationskonstante für das Chinin und zweitens, was hier von besonderer Bedeutung ist, nicht zum richtigen Bild von den Stabilitätsgrenzen von Chininstandards in verdünnten nichtlöschenden Säure- oder Pufferlösungen.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist also folgendes:

Die Fluorescenzintensitäten von Chininsulfatlösungen in Wasser mit Zusätzen von 0,01—0,2 n Schwefelsäure sind praktisch konstant und innerhalb einer möglichen relativen Abweichung von $\pm$ 1% identisch. Mit Zusätzen von 1—10 n Schwefelsäure ergibt sich dagegen ein relativ beträchtlicher Anstieg der Fluorescenzintensität in Übereinstimmung mit früheren Messungen von Desha, Sherrill u. Harrison[2].

* Die undissoziierte Phthalsäure löscht, wie früher[4] mitgeteilt wurde, nicht.

In wäßrigen Perchlorsäurelösungen von Chininsulfat kann ein Gebiet der konstanten Fluorescenzintensität von gleich großer Konzentrationsspanne wie in den verdünnt schwefelsauren Chininsulfatlösungen nicht gefunden werden, vielmehr steigt die Fluorescenzintensität bereits bei Zusatz von 0,02 n Perchlorsäure stetig an. Eigenartigerweise fällt die Fluorescenzintensität in höheren Konzentrationen von Perchlorsäure wieder, so daß sie hier geringer ist als in gleich normalen Schwefelsäurelösungen. Dagegen erreichen Chininsulfatlösungen in Eisessig mit Zusätzen von Perchlorsäure schon bei kleinen Perchlorsäurekonzentrationen Fluorescenzintensitäten, die noch erheblich über der höchsten in wäßriger Schwefelsäure gemessenen liegen. In Eisessiglösungen wird daher innerhalb einer wesentlich größeren Konzentrationsspanne der Perchlorsäure als in wäßrigen Schwefelsäurelösungen praktisch Konstanz der Fluorescenzintensität erreicht. Es bleibt für die Theorie noch zu klären, ob die von DESHA u. Mitarb. bereits festgestellte und von uns bestätigte Zunahme der Fluorescenzintensität in Schwefelsäurelösungen zwischen 0,2 n und 10 n durch einen neuen energetischen Zustand des Chininions bedingt ist, oder ob es sich bei gleichem Zustand des Ions lediglich um eine Erhöhung der Fluorescenzausbeute handelt, die einer Art Lösungsmitteleffekt[8] vergleichbar ist. Für letztere Deutung spricht die von uns gefundene Erhöhung der Fluorescenzintensitäten von Chininsulfat in Eisessig mit Perchlorsäurezusätzen. Die hier gemessenen Fluorescenzintensitäten liegen bei allen Säurekonzentrationen höher als in den wäßrigen Lösungen von Chininsulfat bei Zusatz der gleichen Säure. Hieraus könnte man einen Löscheffekt des Wassers als sehr wahrscheinlich ableiten*.

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann hier voraussichtlich eine genaue Ausmessung der Lichtabsorptions- und Fluorescenzspektra bringen.

Es soll abschließend darauf hingewiesen werden, daß die Lösungen des Chininsulfats in wäßrigen Säurelösungen bei Säurekonzentrationen über 1 n möglichst sofort nach der Herstellung gemessen werden müssen, da auch einiger Zeit bereits Veränderungen der Fluorescenzintensität festzustellen sind, die offenbar mit der von PASTEUR zuerst beschriebenen[12] Chinicin-(Chinotoxin)-Bildung zusammenhängen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Verwendung von Chininsulfatlösungen als Fluorescenzstandards gewissen Einschränkungen unterliegt, die sich aus den Löschereigenschaften von Puffern sowie aus der Abhängigkeit der Fluorescenzintensität von der Normalität auch nichtlöschender Säuren bei höheren Säurekonzentrationen ergeben.

* Vgl. hierzu auch das Wachsen der Fluorescenzintensität beim Trocknen wäßrig-schwefelsaurer Chininlösungen auf Filterpapier[5].

In Schwefelsäurelösungen von 0,01—0,2 n ist die Fluorescenzintensität des Chininsulfats praktisch konstant, bei höheren Säurekonzentrationen und bei $p_H > 2$ nicht.

Wäßrige Perchlorsäurelösungen von Chininsulfat besitzen keine so große Konzentrationsspanne der Konstanz der Fluorescenzintensität. Dagegen besteht für Chininsulfatlösungen in Eisessig im Gebiet zwischen 0,01 und 1 n Perchlorsäurezusatz Konstanz der Fluorescenzintensität. Diese ist größer als in wäßrig-sauren Lösungen. Eine Verwendung solcher Lösungen als Standards erscheint daher ebenfalls möglich.

Herrn C. Stiebing möchte ich für die Durchführung der zahlreichen, teilweise sehr mühsamen Messungen bestens danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung eines Spektralphotometers PMQ II der Firma Zeiss mit Fluorescenz-Einrichtung.

Literatur

[1] Danckwortt, P. W., u. J. Eisenbrand: Luminescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, 6. Aufl. Akad. Verlagsges., Leipzig 1956. — [2] Desha, L. J., R. E. Sherrill u. L. M. Harrison: J. Amer. chem. Soc. **48**, 1493 (1926); vgl. Chem. Zbl. **1926** II, 986. — [3] Eisenbrand, J.: Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 441 (1929). — [4] Eisenbrand, J.: Z. physik. Chem. Abt. B **22**, 145 (1933). — [5] Eisenbrand, J.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 374 (1951). — [6] Eisenbrand, J., u. H. Meyer: diese Z. **174**, 414 (1960). — [7] Eisenbrand, J., u. M. Raisch: diese Z. **177**, 1 (1960). — [8] Foerster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951. — [9] Küster, F. W., u. A. Thiel: Logarithmische Rechentafeln, 61.—64. Aufl., S. 156. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35. — [10] Landolt, H., u. R. Börnstein: Physik.-Chem. Tabellen, Springer-Verlag, Bd. II, S. 1146. — [11] Müller, R. H., E. Jette und W. West: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **121**, 299 (1928). — [12] Pasteur, L.: Jahresberichte f. Chemie **1853**, 473. — Howard, B. F., u. O. Chick: Pharmceutical Journal [4] **45**, 143 (1917) vgl. Chem. Zbl. **1918**, I, 552.

Prof. Dr. J. Eisenbrand,
Chemisches Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken, Am Homburg 3

Aus dem chemischen Laboratorium der Neunkircher Eisenwerk A. G., Neunkirchen (Saar)

Photometrische Bestimmung von Antimon mit Methylfluoron

Von

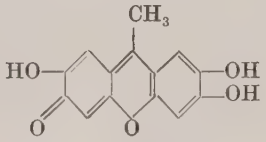
S. Meyer und O. G. Koch

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. Oktober 1960)

Fluoronderivate waren verschiedentlich Gegenstand von Untersuchungen zum qualitativen Nachweis und zur photometrischen Bestimmung von Antimon[1,2,7–11]. Mehrere Derivate des Trihydroxyfluorons

wurden hinsichtlich ihrer Eignung zum Nachweis von Antimon und anderen Elementen überprüft[8,7] und von diesen das Phenylfluoron (2,3,7-Trihydroxy-9-phenyl-6-fluoron) zur photometrischen Bestimmung von Antimon verwendet[8,9]. Methylfluoron (2,3,7-Trihydroxy-9-methyl-6-fluoron) (MF) diente bisher nur zum qualitativen Nachweis von Antimon[1,2,10,11]



MF

und als Reagens zur photometrischen Bestimmung von Titan[4] und Molybdän[5]. Da die Farbreaktion zwischen Antimon und Methylfluoron eine hohe Selektivität aufweisen soll[1,2,10,11] und die Zahl an geeigneten photometrischen Reagentien für dieses Element bisher noch gering ist, erscheint eine Untersuchung des Reagenses zu dem letztgenannten Zweck von allgemeinem Interesse.

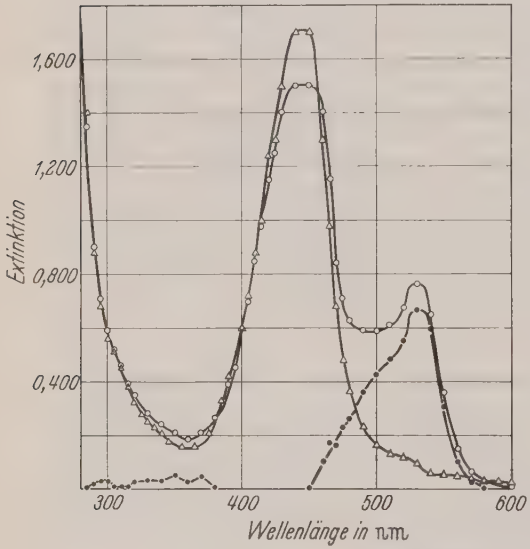


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Antimon(III)-MF-Komplexes und der MF-Lösung; Beckman DU-Spektralphotometer; Quarzküvetten $d = 2{,}000$ cm; 1 μg Sb^{III}/ml; ○——○ Sb^{III} + MF gegen Wasser gemessen; △ △ MF (Blindwert) gegen Wasser gemessen; ●——● Sb^{III} + MF unter Abzug des Reagentienblindwertes

1. Apparate

Die Messungen wurden mit dem Beckman DU-Spektralphotometer und dem Elko II-Photometer (Zeiss) durchgeführt.

2. Eigenschaften des Farbkomplexes

Das gelbe Methylfluoron (MF) gibt mit Antimon in saurer Lösung einen orange gefärbten Komplex, der in Wasser wenig löslich ist und daher ausfällt. Die Farbe läßt sich jedoch durch Zusatz von Gelatine- oder Polyvinylalkohollösung stabilisieren. Nach der Arbeitsvorschrift hergestellte Farblösungen ergaben die in Abb. 1 dargestellten Absorptionsspektren. Das Extinktionsmaximum liegt danach bei 530 nm. Eine Untersuchung der Zusammensetzung des Farbkomplexes nach dem Jobschen Verfahren der kontinuierlichen Variation[3] (siehe Abb. 2) ergab ein Verhältnis von Sb^{III}:Methylfluoron = 2:3. Der Komplex ist durch

folgende organische Lösungsmittel nicht extrahierbar: Diäthyläther, Diisopropyläther, Cyclohexanon, Methylacetat, n-Butanol, Isobutanol, n-Amylalkohol, Isoamylalkohol, Benzylalkohol, β,β'-Dichlordiäthyläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Mit Methylisobutylketon, Äthylacetat, Butylacetat und Methyl-4-pentanol-2 findet eine mehr oder weniger vollständige Extraktion statt, doch flockt der Farbkomplex aus, oder man erhält einen trüben Extrakt.

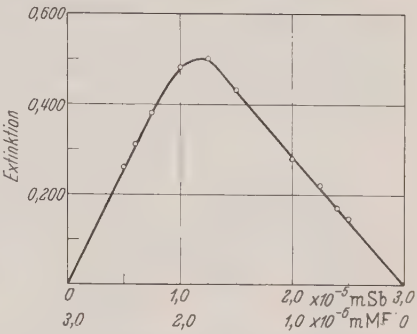


Abb. 2. Ermittlung der Komplexzusammensetzung mit Hilfe des Jobschen Verfahrens der kontinuierlichen Variation; Beckman DU-Spektralphotometer; Glasküvetten $d = 2{,}000$ cm; 490 nm; gegen den Blindwert gemessen

3. Einfluß der Säurekonzentration

Fügt man die MF-Lösung bei verschiedener Säurekonzentration zur Probelösung, so ist mit sinkender Wasserstoffionenkonzentration eine Zunahme der Extinktionen von Probelösung und Blindwert festzustellen (siehe Tab. 1). Die höchste

Tabelle 1. *Einfluß der Säurekonzentration auf die Komplexbildung*
Elko II, Filter S 49 E, 5 cm-Glasküvette, 2 μg Sb^{III}/ml

Säurekonzentration HCl*	Extinktion		
	Probelösung	Blindwert	ΔE
3 n	0,043	0,043	0,000
2 n	0,042	0,043	0,001
1 n	0,053	0,050	0,003
p_H 1	0,660	0,058	0,602
p_H 2	0,750	0,088	0,662
p_H 3	0,760	0,280	0,480
p_H 4	0,790	0,460	0,330
p_H 5	0,780	0,580	0,200
p_H 6	0,810	$> 1{,}050$	—

* Für p_H 3—10 Acetatpufferlösung zugesetzt.

Extinktionsdifferenz erhält man bei p_H 2. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die MF-Lösung zur auf p_H 2 eingestellten Probelösung hinzugefügt, danach auf verschiedene Säurekonzentrationen eingestellt und zur Marke aufgefüllt (siehe Tab. 2). Auch hier erwies sich p_H 2 als Optimum.

4. Einfluß der Reagensmenge

In den ersten Arbeiten fand eine alkoholische MF-Lösung Anwendung[1,2,10,11]. Da MF in Äthanol nur zu einem geringen Anteil löslich ist, wodurch eine Reagenslösung mit genauem Gehalt nicht hergestellt

Tabelle 2. *Einfluß der Säurekonzentration nach der bei p_H 2 durchgeführten Komplexbildung*
Arbeitsbedingungen wie in Tab. 1

Säurekonzentration nach der Komplexbildung	Extinktion		
	Probelösung	Blindwert	ΔE
3 n	0,054	0,052	0,002
2 n	0,055	0,054	0,001
1 n	0,056	0,055	0,001
p_H 1	0,690	0,070	0,620
p_H 2	0,740	0,080	0,660
p_H 3	0,750	0,260	0,490
p_H 4	0,778	0,475	0,303
p_H 5	0,798	0,570	0,228
p_H 6	0,810	0,950	—
p_H 8	0,960	> 1,300	—
p_H 10	0,970	> 1,300	—

werden kann, wurde das Farbreagens in Natronlauge gelöst und nach Zusatz von Äthanol mit Salzsäure auf $p_H \sim 0{,}75$ eingestellt. Mit der so hergestellten 0,05%igen MF-Lösung wurde als günstigste Menge ein Zusatz von 1,00 ml auf ein Endvolumen von 50 ml ermittelt (siehe Tab. 3).

Zur Stabilisierung der Farbe genügt ein Zusatz von 1 ml 1%iger Gelatinelösung oder 0,5—1 ml 1%iger Polyvinylalkohollösung auf ein Endvolumen von 50 ml. Die Gelatinelösung hat den Nachteil, daß sie

Tabelle 3. *Einfluß der MF-Menge auf die Extinktion*
Elko II, Filter S 49 E, 2 cm-Glasküvette, 1,5 µg Sb^{III}/ml, Endvolumen 50 ml

0,05%ige MF-Lösung ml	Extinktion		
	Probelösung	Blindwert	ΔE
0,10	0,025	0,015	0,010
0,50	0,500	0,104	0,396
1,00	0,804	0,200	0,604
2,00	1,020	0,348	0,672
4,00	> 1,300	0,645	> 0,655

täglich frisch hergestellt werden muß und die damit versetzte Probelösung beim Mischen leicht schäumt. Beides läßt sich mit Polyvinylalkohollösung vermeiden, weshalb ihre Verwendung vorteilhafter ist. Das in verschiedenen Verfahren verwendete Natriumlaurylsulfat erwies sich als ungeeignet, da es die Farbbildung hemmt.

5. Einfluß der Zeit und der Temperatur

Führt man die Farbreaktion nach der Arbeitsvorschrift mit Polyvinylalkohol als Stabilisator durch, so ist die Extinktion in den ersten 15 min nach dem Auffüllen konstant und nimmt anschließend langsam

ab: 1 Std nach dem Auffüllen ist sie um 2%, nach 3 Std um 3% und nach 20 Std um 5% niedriger als der Anfangswert. Die Farbstabilität ist zum normalen Arbeiten ausreichend.

Verwendet man zur Stabilisierung Gelatine, so nimmt die Extinktion nach dem Auffüllen in den ersten 30 min um 3% zu, wobei die Änderung linear ist (1%/10 min). Von 30—60 min nach dem Auffüllen bleibt die Extinktion konstant, nimmt in den darauf folgenden 2 Std noch um 1% zu, um nach 18 Std wieder den Anfangswert zum Zeitpunkt des Auffüllens zu erreichen. Am zweckmäßigsten ist es, die Messung zu einem bestimmten Zeitpunkt nach dem Auffüllen innerhalb von 10 min durchzuführen, z. B. in den ersten 10 min oder zwischen 5—10 min nach dem Auffüllen. Dann fällt die Extinktionsänderung praktisch nicht ins Gewicht.

Die MF-Lösung ist bis 2 Wochen haltbar. Innerhalb dieser Zeitspanne konnte kein Einfluß des Reagensalters auf die Extinktion festgestellt werden. Die im Laboratorium vorkommenden Schwankungen der Raumtemperatur sind ohne praktische Bedeutung.

6. Eichkurve, Empfindlichkeit und Genauigkeit des Verfahrens

Im Extinktionsmaximum von 530 nm des Antimon(III)-MF-Farbkomplexes beträgt der molare Extinktionskoeffizient $\varepsilon_{530} = 40480$. Die Eichkurve kann allerdings bei dieser Wellenlänge nicht aufgestellt werden. Mit steigender Antimonmenge verschiebt sich nämlich das Maximum der Extinktionsdifferenz von Farbkomplex und Blindlösung von 495 nm nach 530 nm (siehe Abb. 3). Dies hat zur Folge, daß die Eichkurve im Bereich von 505—530 nm zwar linear ist, aber nicht durch den Nullpunkt geht und die Abszisse schneidet, wobei die Abweichung mit steigender Wellenlänge zunimmt. Für die Aufstellung der Eichkurve ist der Bereich von 490—500 nm geeignet. Hier geht die Eichkurve durch den Nullpunkt, und das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,2—4 μg Sb/ml (1 cm-Küvette) erfüllt (siehe Abb. 4). Es empfiehlt sich, die Eichkurve bei 495 nm nach der Arbeitsvorschrift aufzustellen. Die Empfindlichkeit ist bei dieser Wellenlänge gegenüber dem Extinktionsmaximum geringer. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt bei 495 nm $\varepsilon_{495} = 28370$, mit dem Elko II-Photometer und Filter S 49 E

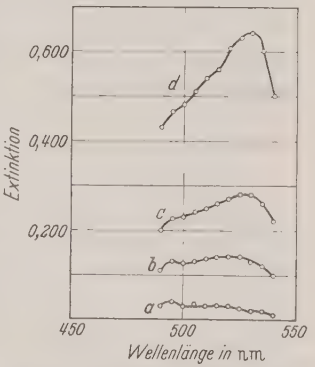


Abb. 3. Absorptionsspektrum des Antimon(III)-MF-Komplexes in Abhängigkeit von der Antimonkonzentration, gegen die Blindlösung gemessen; Beckman DU-Spektralphotometer; Glasküvetten d = 2,000 cm; a 0,1 μg Sb/ml; b 0,3 μg Sb/ml; c 0,5 μg Sb/ml; d 1,0 μg Sb/ml

$\varepsilon_{s49E} = 25330$. Die Bestimmungsgrenze (entsprechend $E = 0{,}050$[6]) beträgt mit einem Spektralphotometer bei 495 nm 0,21 μg Sb/ml · cm (je Milliliter Endvolumen und Zentimeter Küvettenschichtdicke), mit dem Elko II-Photometer und Filter S 49 E 0,24 μg Sb/ml · cm. Im Vergleich zu dem am häufigsten verwendeten Rhodamin B weist MF eine um etwa 25% geringere Empfindlichkeit auf. Betrachtet man diese jedoch als ausreichend, so bietet die Anwendung von MF einen gewissen

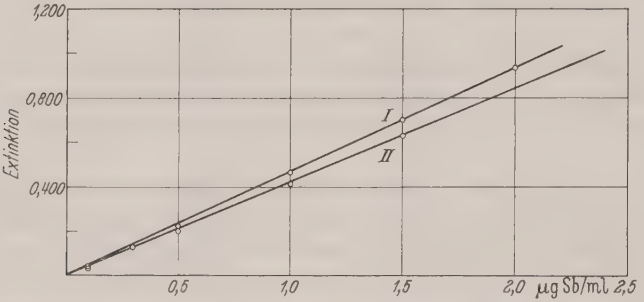


Abb. 4. Eichkurven zur photometrischen Bestimmung von Antimon mit Methylfluoron. *I* Beckman DU-Spektralphotometer, Glasküvetten $d = 2{,}000$ cm, 495; nm *II* Elko II-Photometer, Glasküvetten $d = 2{,}000$ cm, Filter S 49 E

Vorteil, da die Farbreaktion in wäßriger Lösung durchgeführt wird, während die Bestimmung mit Rhodamin B eine Extraktion mit Benzol erfordert. Die Bestimmung von 1 μg Sb/ml ergab mit dem Beckman DU-Spektralphotometer bei 495 nm eine Standardabweichung von $s = \pm 0{,}018$ μg Sb/ml, einer Varianz $V = \pm 1{,}8\%$ entsprechend, mit dem Elko II-Photometer und Filter S 49 E $s = \pm 0{,}049$ μg Sb/ml und $V = \pm 4{,}9\%$.

7. Der Einfluß von Fremdionen

Zur Feststellung einer Störung durch andere Kationen wurde deren Reaktion mit MF unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Eine mögliche Störung durch Bindung von MF infolge Bildung farbloser Komplexe wurde im vorliegenden Rahmen nicht näher überprüft. Während die zulässigen störungsfreien Konzentrationen der einzelnen Elemente der Tab. 4 entnommen werden können, seien hier einige interessante Einzelheiten hervorgehoben. Eine 1—7mal schwächere Farbreaktion, die aber bei der Antimonbestimmung berücksichtigt werden muß, geben Bi^{III}, Cr^{VI}, Fe^{III}, Ge^{IV}, In^{III}, Ta^{V} und Zr^{IV}. Hf^{IV} und Nb^{V} weisen eine etwa gleich starke Farbreaktion auf, während jene von Ga^{III}, Mo^{VI}, Sn^{II} und V^{V} 2—3mal und von Ti^{IV} sogar etwa 15mal empfindlicher als die des Sb^{III} ist. Neben der notwendigen Abwesenheit dieser Störelemente ergibt sich daraus weiterhin noch die Möglichkeit einer empfindlichen photometrischen Bestimmung der zuletzt genannten 7 Elemente mit MF.

Tabelle 4. *Reaktion von Fremdionen mit Methylfluoron*
Elko II, Filter S 49 E, 2 cm-Glasküvette[a]

Nr.	Fremdion: Art Wertigkeit	Fremdion: Konzentration µg/ml	Fremdion: Angewandte Verbindung	Störung; ausgedrückt in µg Sb/ml	Farbe der Lösung
1	Ag^{I}	200	$AgNO_3$[b]	0,05	
		20		0,00	
2	Al^{III}	500	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0,00	
3	As^{III}	500	$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$[c]	0,02	
		50		0,02	
4	As^{V}	500	$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$	0,05	
		50		0,02	
5	Au^{III}	4	$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	0,60	dunkelgelb
		2		0,34	dunkelgelb
		1		0,12	
		0,5		0,05	
6	B^{III}	500	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0,04	
7	Ba^{II}	500	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,00	
8	Be^{II}	500	$Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	0,00	
9	Bi^{III}	500	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	—[d]	braun
		50		—[d]	rotgelb
		5		0,91	gelbrot
		0,5		0,07	
10	Ca^{II}	50	$CaCl_2 \cdot aq$	0,00	
11	Cd^{II}	500	$CdSO_4 \cdot {}^3/_8 H_2O$	0,05	
		50		0,00	
12	Ce^{IV}	50	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	0,10[e]	
		5		0,05	
13	Co^{II}	500	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,17	dunkelgelb
		50		0,02	
14	Cr^{III}	50	$K_2Cr_2O_7$[c]	0,42	grüngelb
		5		0,19	grüngelb
15	Cr^{VI}	50	$K_2Cr_2O_7$	—[d]	rotgelb
		5		0,69	rotgelb
		0,5		0,12	dunkelgelb
16	Cu^{I}	50	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$[c]	0,00	gelb
17	Cu^{II}	50	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,05	gelb
18	Fe^{II}	50	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$[c]	1,17	dunkelbraun
		5		0,75	braunrot
		0,5		0,00	
19	Fe^{III}	500	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	—[d]	braun-schwarz
		50		1,29	dunkelbraun
		5		0,89	rotbraun
		0,5		0,05	

[a] Farbreaktion nach der Arbeitsvorschrift durchgeführt.
[b] In schwefelsaurer Lösung.
[c] Mit $NH_2OH \cdot HCl$ reduziert.
[d] Starke, nicht meßbare Farbreaktion.
[e] Die Lösung entfärbt sich.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	Fremdion			Störung; ausgedrückt in µg Sb/ml	Farbe der Lösung
	Art Wertigkeit	Konzentration µg/ml	Angewandte Verbindung		
20	Ga^{III}	4,0	Ga_2O_3	1,74	rotorange
		1,0		1,15	
		0,5		1,00	
		0,1		0,37	
21	Ge^{IV}	4,0	Ge met.	0,91	hellorange
		2,0		0,46	
		0,5		0,14	
22	Hf^{IV}	2,0	HfO_2 (mit 4% ZrO_2)	0,75	rotorange
		0,5		0,46	
		0,2		0,14	
23	Hg^{I}	80	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$[b]	0,17	gelb
		40		0,02	
24	In^{III}	10	$In_2(SO_4)_3$	0,17	
		1		0,10	
		0,5		0,07	
25	K^{I}	70 mg/ml	KCl	0,02	
26	La^{III}	10	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,14	
		1,0		0,03	
		0,5		0,00	
27	Mg^{II}	50	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,02	
28	Mn^{II}	80 mg/ml	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0,36	gelbbraun
		40 mg/ml		0,08	
		20 mg/ml		0,05	
		2 mg/ml		0,01	
		500		0,00	
29	Mo^{VI}	50	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	—[d]	kirschrot
		5		1,98	kirschrot
		0,5		0,75	gelbrot
		0,05		0,14	
30	NH_4^+	30 mg/ml	NH_4Cl	0,31	braungelb
		5 mg/ml		0,10	
		0,5 mg/ml		0,02	
31	Na^{I}	40 mg/ml	NaCl	0,00	
32	Nb^{V}	2,0	Nb met.	1,69	braunrot
		0,5		0,46	dunkelgelb
		0,2		0,19	gelb
33	Ni^{II}	50	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,00	
34	Os^{VIII}	4	OsO_4	0,30	dunkelgelb
		2		0,12	
		0,5		0,03	
35	P^{V}	20 mg/ml	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	0,14	
36	Pb^{II}	50	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	0,00	
37	Pd^{II}	4	$PdCl_2$	0,07	
		0,5		0,02	
38	Pt^{IV}	20	$PtCl_4$	0,12	
		2		0,07	
		0,5		0,00	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	Fremdion			Störung; ausgedrückt in µg Sb/ml	Farbe der Lösung
	Art Wertigkeit	Konzentration µg/ml	Angewandte Verbindung		
39	Re^{VII}	20	Re_2O_7	0,14	
		2		0,00	
40	Rh^{III}	8	$RhCl_3 \cdot 4H_2O$	0,19	dunkelgelb
		2		0,11	
		0,5		0,02	
41	Ru^{III}	4	$RuCl_3$	0,19	dunkelgelb
		0,5		0,03	
42	Se^{IV}	40	Se met.	0,12	
		10		0,03	
		0,5		0,00	
43	Sn^{II}	500	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	—[d]	braungelb
		50		—[d]	braungelb
		5		2,21	braungelb
		0,5		1,93	braungelb
		0,05		0,16	
44	Ta^{V}	4	$TaCl_5$	1,71	rotorange
		0,5		0,39	
45	Te^{IV}	40	Te met.	0,10	
		2		0,05	
		0,5		0,02	
46	Ti^{IV}	50	TiO_2	—[d]	kirschrot
		5		—[d]	kirschrot
		0,5		2,55	kirschrot
		0,05		0,89	gelbrot
		0,005		0,07	
47	Tl^{I}	20	$TlNO_3$	0,16	
		2		0,05	
		0,5		0,05	
48	U^{VI}	20	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0,10	
		2		0,05	
		0,5		0,01	
49	V^{V}	5	$NaVO_3 \cdot 4H_2O$	1,29	hellbraun
		0,5		1,08	
		0,05		0,24	
		0,005		0,00	
50	W^{VI}	50	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,63	
		5		0,07	
51	Y^{III}	20	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,14	
		0,5		0,10	
52	Zn^{II}	50	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,00	
53	Zr^{IV}	50	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1,15	dunkelgelb-rot
		5		0,37	
		0,5		0,10	

Die Störung der Farbreaktion durch Anionen ist in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. *Der Einfluß von Anionen auf die Antimonbestimmung*
1 µg Sb/ml, Elko II, Filter S 49E, 2 cm-Glasküvette[a]

Nr.	Anion			gefunden µg Sb/ml	relativer Fehler %
	Art, Wertigkeit	Konzentration mg/ml	Angewandte Verbindung		
1	—	—	—	1,00	0
2	Cl^-	40	NaCl	1,03	+ 3
		40	KCl	1,03	+ 3
		80	NH_4Cl	0,95	− 5
		40		0,98	− 2
		20		1,03	+ 3
3	ClO_4^-	500	$HClO_4$	0,75[b]	−25
		250		1,02[b]	+ 2
		125		0,96	− 4
4	NO_3^-	80	$NaNO_3$	0,97	− 3
5	SO_4^{2-}	20	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	0,98	− 2
6	SO_3^{2-}	4	Na_2SO_3	0,14	−86
		0,4		1,05	+ 5
7	$S_2O_3^{2-}$	0,4	$Na_2S_2O_3$	—[c]	
		0,04		1,03	+ 3
8	SCN^-	40	KSCN	1,04[b]	+ 4
9	MnO_4^-	0,5	$KMnO_4$	—[d]	
		0,05		—[d]	
10	J^-	40	KJ	0,92	− 8
11	JO_3^-	0,02	KJO_3	—[d,e]	
12	Br^-	8	KBr	0,65	−35
		0,8		1,00	0
13	BrO_3^-	0,016	$KBrO_3$	0,43[d]	−57
14	F^-	2	NH_4F	—[c]	
		0,2		0,96	− 4
15	CO_3^{2-}	12	Na_2CO_3	1,03	+ 3
		20	K_2CO_3	0,98	− 2
16	PO_4^{3-}	20	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	0,79[b]	−21
		2		0,98	− 2
17	CH_3COO^-	5,4[f]	CH_3COONa	1,00	0
18	$C_2O_4^{2-}$	4[f]	$C_2O_4Na_2$	—[c]	
		0,4[f]		0,91	− 9
19	Citrat	4[f]	Ammoniumcitrat	—[c]	
		0,4[f]		0,98	− 2
20	Tartrat	4[f]	Ammoniumtartrat	0,14	−86
		2[f]		1,00	0
21	ÄDTA	0,074	Dinatriumäthylendiamintetraacetat	0,65	−35

[a] Farbreaktion nach der Arbeitsvorschrift durchgeführt.
[b] Es tritt eine Trübung auf.
[c] Vollständig maskiert.
[d] MF wird oxydiert.
[e] Abscheidung von Jod.
[f] Konzentration des Salzes.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Anion			gefunden µg Sb/ml	relative Fehler %
	Art, Wertigkeit	Konzentration mg/ml	Angewandte Verbindung		
22	NTE	0,19	Nitrilotriessigsäure	1,00	0
		0,76		0,89	−11
23	Hydrazinsulfat	8	Hydrazinsulfat	0,94	− 6
24	Hydroxylaminhydrochlorid	80	Hydroxylaminhydrochlorid	0,98	− 2
25	Ascorbinsäure	80	Ascorbinsäure	0,93	− 7

8. Arbeitsvorschrift

Reagentien. 0,05%ige Methylfluoronlösung (MF). 0,050 g Reagens löst man in 5 ml 2 n Natronlauge, versetzt mit 25—30 ml Wasser, 50 ml Äthanol und unter Kühlen mit ~ 1,6 ml Salzsäure (D 1,19) (p_H ~ 0,75) und füllt mit Wasser auf 100 ml auf.

1%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol. Das Reagens wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst.

1%ige wäßrige Gelatinelösung. Täglich frisch hergestellt. Die Gelatine wird unter schwachem Erwärmen gelöst, wobei die Temperatur 40° C nicht überschreiten darf.

Pufferlösung (p_H 2) nach Clark und Lubs. 14,91 g KCl werden in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung versetzt man mit 10 ml 0,2 n Salzsäure und füllt mit Wasser auf 200 ml auf, wobei man — falls erforderlich — auf p_H 2 korrigiert.

Verfahren. Die ~ 1 n salzsaure Probelösung (5—100 µg Sb enthaltend) versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml Pufferlösung, 1 ml Polyvinylalkohol- oder Gelatinelösung und 1,00 ml MF-Lösung. Die Lösung wird nun mit Wasser auf etwa 40 ml verdünnt, mit 2 n Natronlauge bzw. 2 n Salzsäure auf p_H 2,0 eingestellt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und nach 5—10 min in einer 2 cm-Küvette bei 495 nm (bei Verwendung des Elko II-Photometers Filter S 49 E) gegen Wasser photometriert. Die Extinktion einer analog hergestellten Blindlösung wird abgezogen.

Der Zeitbedarf für eine Einzelbestimmung beträgt 15—20 min.

Zusammenfassung

Es wird eine Arbeitsvorschrift zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen Antimon mit Methylfluoron beschrieben. Die günstigsten Arbeitsbedingungen und die Störung durch Fremdionen werden untersucht. Das Extinktionsmaximum liegt bei 530 nm. Die photometrische Bestimmung wird bei 495 nm durchgeführt. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,2—4 µg Sb/ml erfüllt, die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,21 µg Sb/ml · cm. Der Zeitbedarf einer Einzelbestimmung beträgt 15—20 min.

Für die sorgfältige Durchführung der zahlreichen Versuche sprechen wir Herrn H. Siffrin unseren Dank aus.

Literatur

[1] Duckert, R.: Helv. chim. Acta **20**, 362 (1937). — [2] Gillis, J., J. Hoste u. A. Claeys: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 291 (1947); vgl. diese Z. **130**, 260 (1949/50). — [3] Job, P.: Ann. Chimie **9**, 113 (1928). — [4] Majumdar, A. K., u. C. P.

Savariar: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 584 (1959); vgl. diese Z. **175**, 443 (1960). — [5] Majumdar, A. K., u. C. P. Savariar: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 158 (1960); vgl. diese Z. **177**, 289 (1960). — [6] Meyer, S., u. O. G. Koch: Arch. Eisenhüttenwes., **31**, 711 (1960). — [7] Ming-Lien Lu, Ta-Chun Liu, I-I Yen u. Wei-Kau King: Acta chim. sinica **25**, 353 (1959); vgl. diese Z. **176**, 370 (1960). — [8] Nazarenko, V. A., u. N. V. Lebedeva: Ž. anal. Chim. **10**, 289 (1955); vgl. diese Z. **151**, 435 (1956). — [9] Nazarenko, V. A., u. N. V. Lebedeva: Ž. anal. Chim. **11**, 560 (1956); vgl. diese Z. **157**, 115 (1957). — [10] Wenger, P., u. R. Duckert: Helv. chim. Acta **20**, 437 (1937). — [11] Wenger, P., R. Duckert u. C. P. Blancpain: Mikrochim. Acta (Wien) **3**, 13 (1938); vgl. diese Z. **118**, 112 (1939/40).

Dipl.-Ing. S. Meyer und Dr. techn. Dipl.-Ing. O. G. Koch,
Neunkircher Eisenwerk A.G., Chemisches Laboratorium, Neunkirchen (Saar)

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Untersuchungen zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen in der Spurenanalyse durch Röntgenfluorescenzspektroskopie

Von
E. Jackwerth und H. G. Kloppenburg

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Oktober 1960)

A. Allgemeine Bemerkungen

Die Anwendung quantitativer papierchromatographischer Verfahren in der Spurenanalyse ist bisher fast ausschließlich auf organische Substanzen, vor allem auf Naturstoffe, beschränkt geblieben. Erst in neuerer Zeit sind Arbeiten veröffentlicht worden, die sich auch mit der papierchromatographischen Spurenbestimmung in anorganischen Stoffgemischen befassen. Die Spurenanalyse auf dem Papier gelingt vor allem mit solchen Laufmittelsystemen, in denen die interessierenden Spurenelemente transportiert und getrennt werden, die störenden Hauptbestandteile dagegen unbewegt am Startpunkt bleiben[28]. Dabei müssen relativ große Lösungsmengen in begrenzten Flecken aufgetragen werden; v. d. Sijde u. de Flines[23] sowie Gunew[5] haben dafür geeignete Anordnungen beschrieben. Weiterhin gehört zur Anwendung der Papierchromatographie in der quantitativen Spurenanalyse ein brauchbares Verfahren zur Gehaltsbestimmung der Substanzflecken.

Man kennt heute zahlreiche quantitative Bestimmungsverfahren, die — nach chemischer Vorbehandlung der Substanzflecken — meist physikalische Meßmethoden wie Remissions-[12] und Absorptionsphotometrie[2], Polarographie usw. verwenden. Daneben wurden auch Methoden beschrieben, welche die Fluorescenzstrahlung der Substanzen anzeigen[10] oder die durch die Substanzflecken hervorgerufenen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Papiers[25] bzw. die Beeinflussung eines hochfrequenten Schwingungskreises registrieren[10]. Dabei zeichnet sich der physikalische Teil des Verfahrens häufig durch große Empfindlichkeit und geringe Streuungen aus, während die chemischen Vorbehandlungen, wie Anfärben oder Auswaschen der Substanzflecke, oft wenig reproduzierbar sind, so daß die Leistung der Meßanordnung nicht ausgenutzt werden kann. Hinzu kommen noch die Unterschiede in der Beschaffenheit der Papieroberfläche sowie die unregelmäßige Verteilung der Substanz in den Chromatogrammflecken, die sich besonders beim direkten Photometrieren der Chromatogramme störend bemerkbar machen. Infolge der dadurch auftretenden Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei Absorptions- sowie von der Kubelka-Munk-Funktion bei Remissionsmessungen sind die Eichfunktionen der meisten photometrischen Auswerteverfahren empirisch, nicht linear und nur bei sorgfältigster Konstanthaltung der äußeren Bedingungen reproduzierbar[13]. Im allgemeinen kann man sagen, daß man bei den meisten Verfahren zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen nur in Ausnahmefällen unter 5% relativer Streuungen kommt[3].

An ein Auswerteverfahren in der papierchromatographischen Spurenanalyse sollten jedoch folgende Anforderungen gestellt werden:

1. Das Verfahren soll schnell arbeiten und zur Bestimmung möglichst vieler Komponenten unter ähnlichen Bedingungen anwendbar sein.
2. Es soll durch große Nachweisempfindlichkeit und Genauigkeit (Varianz $< 5\%$) ausgezeichnet sein.
3. Es soll nach Möglichkeit ohne zusätzliche chemische Operation an den Substanzflecken auskommen, zumindest aber durch solche Operationen nicht verschlechtert werden.
4. Es soll Substanzmengen mit Gehalten über einige Größenordnungen erfassen.

Pfeiffer, Zemany u.a. haben gezeigt, daß eine röntgenfluorescenzspektroskopische Spurenbestimmung unter Verwendung von Filterpapier[20,26] oder Austauschermembranen[4,18,27] als Trägermaterial gelingt. Nach diesen und unseren ersten Untersuchungen an Papierchromatogrammen[8] ist eine quantitative Auswertung von Chromatogrammen anorganischer und auch mancher organischer Substanzen prinzipiell möglich.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sollten vor allem Informationen über die *Meßgenauigkeit* der Röntgenspektroskopie an Papierchromatogrammen liefern.

Die andere für die Analyse von Spuren so wichtige Frage nach der *Nachweisgrenze* hat Hasler[6] für alle Elemente des Periodensystems unter speziellen Analysenbedingungen diskutiert.

In Abb. 1 sind diese Werte für Messungen in Luftatmosphäre wiedergegeben. Da sich die Nachweisgrenzen mit der Probenmatrix und der Meßanordnung stark ändern können, sind die absoluten Zahlenangaben hier fortgelassen. Der Verlauf der Kurven entsteht im wesentlichen durch Absorption besonders der längerwelligen Strahlung durch Luft und das Fenster der Zählanordnung sowie durch ein Ansteigen des Rauschpegels (Intensitätsverhältnis von Untergrund zu Linie) bei kleinen Beugungswinkeln. Diese physikalisch bedingten Einflüsse sind — zumindest unter vergleichbaren Meßbedingungen — wenig von der Apparatur abhängig. Man kann also wohl, wenn die Nachweisgrenzen einiger Elemente mit einer bestimmten Versuchsanordnung bekannt sind, die Abbildung dazu benutzen, um die Grenzkonzentrationen auch für andere Elemente abzuschätzen. Die röntgenspektroskopische Analyse ist demnach besonders im Bereich der Ordnungszahlen von 25—40 empfindlich.

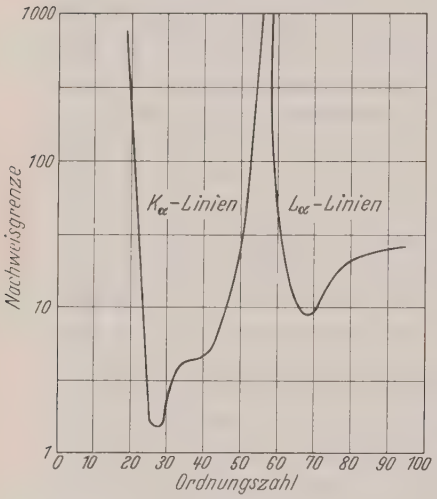


Abb. 1. Relative Nachweisgrenzen der Elemente bei der Röntgenfluorescenz-Analyse (nach Hasler)

B. Experimentelle Angaben

1. Herstellung der Versuchschromatogramme

Als Versuchsobjekt wurde ein Spurenkonzentrat gewählt, in dem Zink, Gallium und Indium quantitativ bestimmt werden sollten. Die Röntgenfluorescenzanalyse der auf Filterpapier aufgetragenen, aber nicht getrennten Elemente, erwies sich als unbrauchbar, da je nach Mengenverhältnis sowie der Lage von Linien und Absorptionskanten der Elemente Störeffekte auftraten, die eine genaue Bestimmung der drei Elemente verhinderten.

Zu Eichzwecken wurden Lösungen angesetzt, die je Milliliter 1 mg der Elemente enthielten. Hiervon wurden 1—100 μl mit einer Mikroinjektionsspritze auf Papierchromatogrammstreifen (Schl. & Sch. Nr. 2043b) aufgetragen, im Luftstrom getrocknet und nach mehrstündigem Äquilibrieren mit einem Laufmittel aus wassergesättigtem n-Butanol und 36%iger Salzsäure (9 + 1) chromatographiert[3]. Um eine große Trennschärfe zu erhalten, wurden Chromatogrammstreifen in der von Matthias[15] angegebenen Form von 20 cm Länge und 1 cm Breite benutzt. Die Streifen wurden nach dem Chromatographieren getrocknet und ohne weitere Behandlung analysiert.

2. Bestimmung der R_f-Werte der Elemente

Die Lage der Substanzflecken wurde im Röntgenstrahl ermittelt. Zu diesem Zweck benutzten wir die in Abb. 2 gezeichnete Anordnung zusammen mit dem

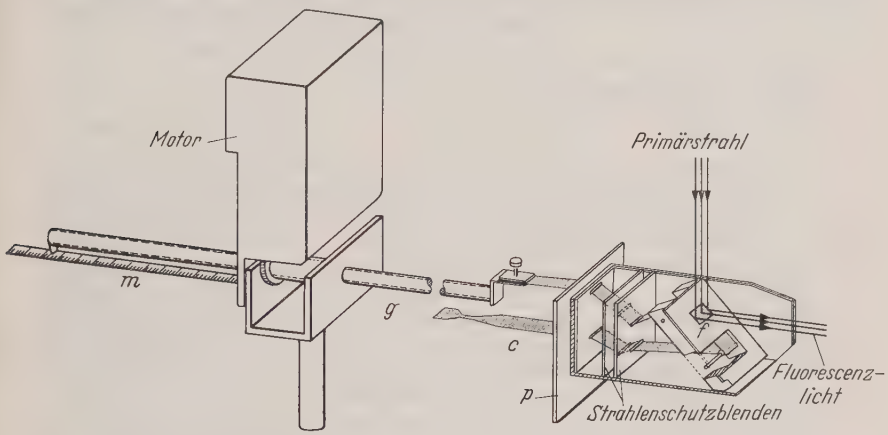


Abb. 2. Anordnung zur röntgenfluorimetrischen Auswertung von Papierchromatogrammen

Röntgenspektrometer „Kristalloflex IV" der Firma Siemens und Halske[24]. Hierin wurde der Papierstreifen an dem unter 45° auftreffenden Primärstrahl vorbeigezogen und das Maximum der Fluorescenzstrahlung für die untersuchten Elemente nacheinander bei dem für ihre K_α-Linie charakteristischen Bragg-Winkel bestimmt. An einem Maßstab (m) kann man den dazugehörigen Ort auf dem Chromatogramm genau ablesen und den R_f-Wert berechnen, wenn man vorher die Laufmittelfront markiert hat.

Tabelle 1

Element	R_f-Wert
Zink	0,92
Gallium	0,74
Indium	0,38

Tab. 1 gibt die ermittelten R_f-Werte der untersuchten Elemente an.

3. Quantitative Analyse der Substanzflecken

Für die Röntgenfluorescenz-Analyse von Papierchromatogrammen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Man kann a) durch Ausplanimetrieren von sogenannten Impuls-Orts-Diagrammen* auf die Substanzmengen schließen und b) die Fluorescenzstrahlung für verschiedene Substanzgehalte durch Bestimmen der Impulsrate (Imp./min) am stehenden Chromatogramm messen. Beide Methoden sollen im folgenden erörtert und miteinander verglichen werden.

a) Analyse an Hand von Impuls-Orts-Diagrammen

Für radioaktiv indizierte Substanzen werden Zählrohranordnungen bereits seit längerem erfolgreich benutzt[14]. Dabei sind qualitative und halbquantitative Analysen schon mit einfachsten Mitteln möglich; für

* Bei anderen Autoren wird hierfür auch der Ausdruck Impuls-R_f-Diagramm verwendet[3].

anspruchsvollere quantitative Messungen wurden besondere automatisch auswertende Geräte entwickelt[22].

Mit einer ähnlichen Meßanordnung arbeitet auch die röntgenspektroskopische Methode, nur mißt man an Stelle der radioaktiven Strahlung die Röntgenfluorescenzstrahlung der Chromatogrammflecke nach ihrer Anregung durch Röntgenlicht.

Benutzt wurde die Anordnung der Abb. 2.

Bei der Analyse wurde der Chromatogrammflecken, dessen Lage auf dem Papier (*c*) vorher bestimmt wurde (siehe oben), mit konstanter Geschwindigkeit am Fenster (*f*) der Papierführung vorbeigezogen. Die Papierführung war anstelle des üblichen Probenhalters im Probenwechsler (*p*) des Siemens-Spektrometers eingesetzt. Der stark untersetzte Motor (1,5 U/min) bewegte über eine Zahnradmutter die Gewindespindel (*g*) und den Papierstreifen mit einem Vorschub von 2,0 mm/min. Das Fenster (*f*) war 8 mm lang und 10 mm breit. Dabei konnte die bestrahlte Chromatogrammfläche noch homogen vom einfallenden Röntgenlicht (Mo-Strahlung 40 kV, 40 Milliamp.) ausgeleuchtet werden. In 4 min wurde das Chromatogramm also jeweils um eine Fensterlänge verschoben.

Die Fluorescenzstrahlung wurde in üblicher Weise an einem Analysatorkristall (hier Lithiumfluorid) spektral zerlegt und bei der Wellenlänge der K_α-Strahlung von Zink, Gallium und Indium gemessen. Als Strahlendetektor verwendeten wir ein Scintillationszählrohr. Diese besitzen gegenüber den Geiger-Müller- oder Auslösezählrohren eine wesentlich geringere Totzeit und bessere Linearität in der Anzeige sowie wegen der erhöhten Quantenausbeute eine größere Meßempfindlichkeit. Ferner kann man bei diesen Zählern die Impulse, die oberhalb oder unterhalb eines gewünschten Energiebereiches liegen, elektronisch ausblenden (Impulshöhendiskriminierung) und damit einen großen Teil der Störstrahlung unterdrücken[17]. Diese Vorzüge sind besonders bei Spurenanalysen von großem Wert.

Der zeitliche Mittelwert des von den Zählimpulsen gelieferten Stromes wurde nach entsprechender Verstärkung mit einem Kompensationsschreiber registriert. Je nach Substanzgehalt wurde der Meßbereich so gewählt, daß die Diagramme gut planimetrierbare Flächen ergaben. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Dämpfungszeitkonstanten des Schreibers immer nur höchstens halb so groß waren wie die Zeit, die zur Bewegung des Chromatogrammstreifens um eine Fensterbreite benötigt wurde. Nur dann können die Flächen der erhaltenen Impuls-Orts-Diagramme den Substanzmengen genau proportional sein[16]. Auf der anderen Seite wurden die Zeitkonstanten auch nicht zu klein gewählt, damit der Kurvenzug möglichst glatt und gut auszuplanimetrieren war.

Unter diesen Versuchsbedingungen erhält man Diagramme, die das Fleckenprofil (Schwanzbildungen, Stoffverteilung im Flecken) in der Laufrichtung des Chromatogramms genau wiedergeben. Vorteilhaft beobachtet man auch das Gebiet vor und hinter dem Flecken, um den Untergrund der Meßstrahlung richtig berücksichtigen zu können.

Hat man sehr viele Chromatogramme auszuwerten, so empfiehlt sich die Benutzung eines elektronischen Integrators anstelle des Planimeters, um den zeitraubenden Arbeitsgang der Flächenbestimmung abzukürzen.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Auswertung aller untersuchten Chromatogramme mit Zink, Gallium und Indium zusammengestellt. Abb. 3 zeigt die Eichkurven dieser Elemente.

Erläuterung der Ergebnisse. Die Werte der ersten Spalte der Tabelle sind in willkürlichen, durch die Apparatur gegebenen Einheiten angegeben (Dimension: Imp · cm · min^{-1}) und nur untereinander vergleich-

Tabelle 2

	Zink	Gallium	Indium
Skalenteile je μg (Mittelwerte)	30,5	24,4	2,1
Varianzen für 10 verschiedene Chromatogramme (%)			
a) mit je 10 μg	4,5	3,8	—
b) mit je 60 μg	2,1	3,8	6,9
Varianzen für 10 Messungen am gleichen Chromatogramm (%)			
a) mit 10 μg	1,4	3,1	—
b) mit 60 μg	—	—	2,3
Standardabweichung des Untergrundes (in Skalenteilen)			
a) stehendes Chromatogramm	± 1,9	± 1,5	± 4,4
b) bewegtes Chromatogramm	± 2,4	± 1,7	± 4,4
Nachweisgrenze (in Skalenteilen)	10,2	7,3	19,8
Grenzkonzentration (in μg)	0,33	0,30	8,9

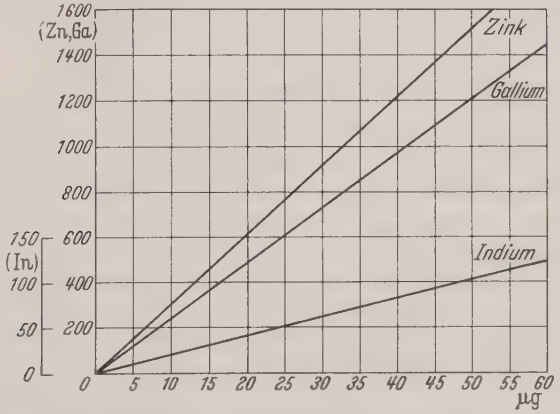


Abb. 3. Eichkurven für die Bestimmung von Zink, Gallium und Indium aus Impuls-Orts-Diagrammen

bar. Die Nachweisempfindlichkeiten kann man noch dadurch erhöhen, daß man das Chromatogramm langsamer am Röntgenstrahl vorbeizieht, da die Varianzen der Wurzel aus der Zahl der gemessenen Impulse umgekehrt proportional sind.

Die relativen Standardabweichungen (Varianzen) der zweiten Spalte sind bei den gemessenen Substanzmengen von 10 und 60 μg mit einer

statistischen Sicherheit von mehr als 99,7% gleich, da bei je 10 gemessenen Chromatogrammen die Prüfgröße für den Quotient s_1/s_2 ($s_1 > s_2$) kleiner als der kritische Wert 2,78 ist[9]. Hiervon verschieden sind aber die Varianzen beim Zink und Indium in der dritten Spalte, die für je 10 Messungen am gleichen Objekt gelten. Das ist zu erwarten, da in den Werten der zweiten Spalte auch die Streuungen, die bei der Vorbereitung und Verarbeitung der Chromatogrammstreifen u. dgl. auftreten, enthalten sind.

Die Schwankungen des Untergrundes sind innerhalb der geforderten statistischen Sicherheit von 99,7% unabhängig davon, ob die Registrierung bei stehendem oder bei bewegtem Chromatogramm erfolgt (Spalte 4). Das bedeutet, daß die Untergrundschwankungen an fleckenfreien Stellen auf dem Chromatogramm praktisch frei von Matrix-Effekten des Papiers und der eventuell vorhandenen Laufmittelreste sind. Für die Lage der Nachweisgrenze ist diese Tatsache sehr wichtig. Aus den gemessenen Untergrundschwankungen σ_B erhält man nach

$$\Delta x_g = 3\sqrt{2} \cdot \sigma_B$$

denjenigen Wert Δx_g, der sich mit einer statistischen Sicherheit von 99,7% sicher aus dem Untergrund heraushebt, also die Nachweisgrenze (Spalte 5). Die zugehörigen Grenzkonzentrationen für die Bestimmung von Zink, Gallium und Indium mit dem hier beschriebenen Analysenverfahren erhält man aus den Angaben der ersten Spalte.

b) Analyse durch Messen der Impulsrate

Die Fluorescenzstrahlung von Substanzflecken ist durch Messen der Impulsrate am stehenden Chromatogramm etwas einfacher und schneller zu bestimmen als mit dem vorher beschriebenen Verfahren.

Wir verwendeten auch hierbei die Anordnung der Abb. 2. Dabei wurden entsprechend der Fleckengröße innerhalb der Eichreihen auch größere Fenster (f) an der Chromatogrammführung gewählt. Wie in Abschnitt B_2 beschrieben, wurde auf das Maximum der charakteristischen Fluorescenzstrahlung eingestellt und die Zeit für den Durchfluß einer bestimmten Zahl von Impulsen gemessen. Innerhalb jeder Eichreihe wurden dabei gleiche Impulszahlen gemessen, um die Schwankungen aus der Zählstatistik für alle Konzentrationen gleich zu halten.

Wie Vorversuche zeigten, ist es ohne Einfluß auf die Meßgenauigkeit, wenn man die Substanzflecken vor der Auswertung durch Anfärben mit 8-Hydroxychinolin oder dergleichen sichtbar macht. Dadurch wird ein schnelles Einstellen der Flecke in der Papierführung erleichtert.

Dieses „Zählverfahren" wird man zumeist dann anwenden, wenn Chromatogramme mit kleinen Substanzflecken analysiert oder zweidimensional gelaufene Chromatogramme nach dem Ausscheiden der Flecke untersucht werden sollen.

Diese Messungen lassen sich auch leicht im Vakuum durchführen und dadurch auf Elemente kleinerer Ordnungszahlen ausdehnen, während für die Aufnahme von Impuls-Orts-Diagrammen im Vakuum ein kompliziertes Luftschleusensystem notwendig ist.

Bei Chromatogrammen mit sehr großen Flecken muß man bei diesem Verfahren in Kauf nehmen, daß die Eichkurven mit zunehmender Konzentration abbiegen, weil große Flecken in unserer Meßanordnung nicht mehr homogen ausgeleuchtet werden. Dieses erkennt man an der Eichkurve für Gallium, dessen Substanzflecken bei höheren Gehalten stark auseinandergezogen werden. Die Impuls-Orts-Flächen solcher großfleckiger Chromatogramme verlaufen dagegen immer linear mit der Konzentration; ihre Verwendung bei der Analyse ist in solchen Fällen der Messung der Impulsraten am stehenden Chromatogramm vorzuziehen.

Tabelle 3

	Zink	Gallium	Indium
Impulsrate je μg (Mittelwerte)	911	820	30
Varianzen für 10 verschiedene Chromatogramme (%)			
a) mit je 10 μg	2,5	2,2	—
b) mit je 60 μg	2,0	2,4	1,9
Varianzen für 10 Messungen am gleichen Chromatogramm (%)			
a) mit 10 μg	0,8	1,2	—
b) mit 60 μg	1,0	0,9	1,6
Standardabweichung des Untergrundes (Imp/min)	$\pm$ 73,9	$\pm$ 18,6	$\pm$ 73,7
Varianz (%)	0,6	0,7	1,3
Nachweisgrenze (Imp/min)	314	79	312
Grenzkonzentration (in μg)	0,34	0,10	10,4

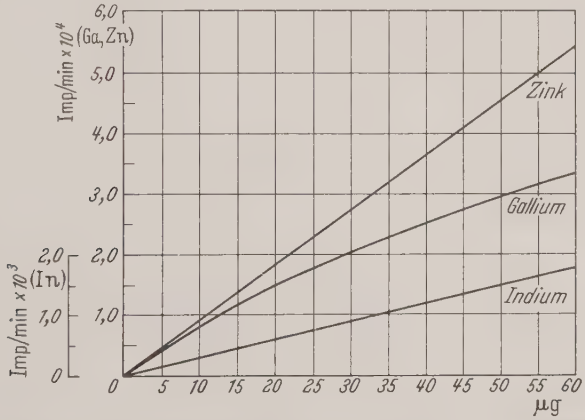


Abb. 4. Eichkurven für die Bestimmung von Zink, Gallium und Zink durch Messen der Impulsraten am stehenden Chromatogramm

Erläuterung der Ergebnisse. In Tab. 3 sind die Meßergebnisse unter analogen Gesichtspunkten wie in Tab. 2 zusammengestellt. Die berechneten Varianzen beziehen sich auf gleiche Impulszahlen für alle Elemente ($2 \cdot 10^4$); sie liegen für die Analyse verschiedener Chromatogramme mit

gleichen Stoffmengen wegen der Ungenauigkeit der zum Auftragen der Substanzlösungen am Startpunkt verwendeten Methode oberhalb der Schwankungen aus der Zählstatistik*. Bei je 10 Messungen am gleichen, aber vor jeder Messung neu justierten Chromatogramm, die ja das Auswerteverfahren an sich charakterisieren, stimmen die Varianzen in diesen Zählbereich jedoch mit denen der reinen Zählstatistik überein. Das gleiche gilt für die Untergrundschwankungen mit Ausnahme derjenigen des Indiums, wo die Standardabweichung auch bei noch größeren Impulszahlen nicht unter 1% lag.

Man erkennt daran, daß die für Impulszahlen von $2 \cdot 10^4$ angegebene Nachweisgrenze durch längeres Zählen beim Indium nicht, wohl aber beim Zink und Gallium noch weiter nach unten verlegt werden kann.

C. Untersuchungen zur Analyse von Papierchromatogrammen organischer Substanzen

Wegen der energieschwachen Fluorescenzstrahlung der leichten Elemente des Periodensystems ist eine direkte röntgenfluorimetrische Spurenbestimmung organischer Stoffe bis heute so gut wie ausgeschlossen. Von den in organischen Verbindungen hauptsächlich vorkommenden Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel ist nur der Schwefel im Vakuum und auch dabei nur wenig empfindlich erfaßbar. Eine indirekte Analyse gelingt jedoch bei manchen organischen Substanzen dadurch, daß man sie mit Verbindungen, die Elemente höherer Ordnungszahl enthalten, umsetzt (z.B. halogeniert) oder sie gegen solche Verbindungen austauscht.

Erste Versuche an Papierchromatogrammen zeigten, daß man z.B. auch Aminosäuren in Form ihrer Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsalze chromatographisch trennen[1] und sie über die Röntgenfluorescenzstrahlung der gebundenen Metallionen quantitativ bestimmen kann. Das gleiche gilt für andere Stoffe, sofern sie als Metallsalze oder -chelate zu trennen sind[7,11,21]. Nach Möglichkeit wählt man die Metallkomponente so, daß ihre Nachweisgrenze entsprechend der in Abb. 1 gezeichneten Kurve niedrig ist. In ähnlicher Weise kann man auch reduzierende Stoffe, wie Polyphenole, viele Zucker usw. bestimmen, indem man die nach dem üblichen Verfahren mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entwickelten Chromatogramme zum Entfernen des überschüssigen Silbersalzes mit verdünnter Fixiersalzlösung behandelt, mit Wasser gut auswäscht und nach dem Trocknen das Impuls-Orts-Diagramm aufnimmt, damit der Störuntergrund berücksichtigt werden kann. Ebenso lassen sich auch andere Entwicklungsreagentien, z.B. schwermetallhaltige Fällungsreagentien, zur quantitativen Analyse ihrer Reaktions-

* Für $N = 2 \cdot 10^4$ gezählte Impulse ist die Varianz $V = \frac{100}{\sqrt{N}}\% = 0{,}71\%$.

partner benutzen, sofern die Umsetzungen stöchiometrisch verlaufen; andernfalls muß man Eichchromatogramme unter genau gleichen Bedingungen mitführen, um die abgeschiedenen, aber nicht gut zu reproduzierenden Metallmengen zu den organischen Komponenten in Beziehung setzen zu können. Die Streuungen liegen nach unseren bisherigen ersten Versuchen unter 10%.

Zusammenfassung

Papierchromatogramme von Spurenelementen wurden durch Röntgenfluorescenzmessungen quantitativ ausgewertet. Durch die chromatographische Trennung ließen sich Störeinflüsse durch dritte Partner weitgehend ausschließen. Es wurden zwei Bestimmungsmöglichkeiten untersucht: Die Analyse durch Auswerten von Impuls-Orts-Diagrammen und die Bestimmung der Impulsraten für verschiedene Substanzmengen am stehenden Chromatogramm. Mit Meßzeiten von 5—15 min ergaben sich bei wiederholten Messungen am gleichen, aber jeweils neu justierten Chromatogramm Varianzen, die innerhalb der Zählstatistik liegen (um 1%), also durch längeres Zählen noch weiter verkleinert werden können. Die Varianzen für Messungen an verschiedenen Chromatogrammen mit gleichen Substanzmengen lagen um 3%. Bei diesen ersten Versuchen wurden z.B. für Zink und Gallium schon Nachweisgrenzen unter 1 μg erreicht.

Auch die Bestimmung mancher organischer Substanzen durch Röntgenfluorescenzanalyse gelingt indirekt dadurch, daß man sie mit Verbindungen, die Elemente höherer Ordnungszahlen enthalten, umsetzt oder sie gegen solche Verbindungen austauscht.

Literatur

[1] Beck, M. T., u. J. Császár: Acta chim. Acad. sci. hung. **7**, 465 (1955); vgl. diese Z. **154**, 461 (1957). — [2] Bull, B. H., J. W. Hahn und V. H. Baptist: J. Amer. chem. Soc. **71**, 550 (1949). — [3] Cramer, F.: Papierchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1958). — [4] Grubb, W. T., u. P. D. Zemany: Nature (London) **176**, 221 (1955); vgl. diese Z. **150**, 198 (1956). — [5] Gunew, D.: J. Chromatography (Amsterdam) **3**, 281 (1960); vgl. diese Z. **178**, 126 (1960). — [6] Hasler, M. F.: Spectrochim. Acta **11**, 97 (1957); vgl. diese Z. **166**, 439 (1959). — [7] Huber, W.: Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 44. — [8] Jackwerth, E., u. H. G. Kloppenburg: Naturwissenschaften **47**, 444 (1960). — [9] Kaiser, H., u. H. Spekker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [10] Kaiser, H., u. L. Wildemann: Int. Z. Vitaminforsch. **27**, 131 (1956). — [11] Kertes, A. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 470 (1957); vgl. diese Z. **163**, 286 (1958). — [12] Korte, F., u. H. Weitkamp: Angew. Chem. **70**, 434 (1958); vgl. diese Z. **167**, 198 (1959). — [13] Kortüm, G., u. J. Vogel: Angew. Chem. **71**, 451 (1959); vgl. diese Z. **175**, 139 (1960). — [14] Lederer, E., u. M. Lederer: Chromatography, Elsevier Publ. Co. Amsterdam (1955). — [15] Matthias, W.: Naturwissenschaften **41**, 17 (1954); **43**, 351 (1956); vgl. diese Z. **143**, 287 (1954); **156**, 120 (1957). — [16] Neff, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur-Analyse, Verlag R. Oldenbourg, München 1959. — [17] Neff, H.: Siemens-Z. **33**, 655 (1959). — [18] v. Niekerk, J. N., u. J. F. de Wet:

Nature (London) **186**, 380 (1960). — [19] Oehme, F.: diese Z. **150**, 93 (1956). — [20] Pfeiffer, H. G., u. P. D. Zemany: Nature (London) **174**, 397 (1954). — [21] Schmidt, G.: Naturwissenschaften **45**, 41 (1958); vgl. diese Z. **164**, 459 (1958). — [22] Schubert, G., W. Dittrich, H. Künkel u. H. J. Schwermundt: Strahlentherapie **84**, 328 (1951). — [23] van der Sijde, D., u. J. de Flines: J. Chromatography (Amsterdam) **2**, 436 (1959); vgl. diese Z. **175**, 38 (1960). — [24] Tögel, K.: Siemens-Z. **32**, 371 (1958). — [25] de Vries, G.: Nature (London) **173**, 735 (1954); vgl. diese Z. **144**, 120 (1955). — [26] Zemany, P. D., H. G. Pfeiffer u. H. A. Liebhafsky: Analyt. Chemistry **31**, 1776 (1959); vgl. diese Z. **176**, 124 (1960). — [27] Zemany, P. D., W. W. Welbon u. G. L. Gaines jr.: Analyt. Chemistry **30**, 299 (1958); vgl. diese Z. **164**, 433 (1958). — [28] Ziegler, M., u. H. Winkler: diese Z. **166**, 241 (1959).

Dr. Ewald Jackwerth, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Die Gaschromatographie *auch zur Strukturbestimmung von organischen Verbindungen zu benutzen* empfiehlt A. I. M. Keulemans[1]. Hauptsächlich in Verbindung mit der Massenspektrometrie und Spektrophotometrie ist sie sehr leistungsfähig. Bei der *Capillar-Gaschromatographie* kann mit Mikromengen gearbeitet werden. — Da bei der *Gas-flüssig-Chromatographie* sehr geringe Probemengen angewendet werden, ist der Zustand auf der Säule etwa dem in einer unendlich verdünnten Lösung vergleichbar. Deshalb sind auch bei Systemen, die an sich kein ideales Verhalten zeigen, die Verteilungskoeffizienten der getrennten Verbindungen konstant und von der Konzentration unabhängig. In diesen Fällen ist die Elutionskurve hochsymmetrisch und die Elutionszeit unabhängig von der Menge der abgetrennten Verbindung. Es können deshalb an Hand der Elutionszeiten unbekannte Verbindungen identifiziert werden. Auch bei der Analyse von *nichtflüchtigen Verbindungen* kann die Gaschromatographie mit Erfolg angewendet werden. Die Verbindungen werden der Pyrolyse unterworfen. Aus dem Gaschromatogramm der Pyrolyseprodukte kann man meist Rückschlüsse auf die Struktur der zersetzten Verbindung ziehen.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 133 (1960) [Holländisch]. Techn. Hogeschool, Eindhoven (Niederlande). Margot Zimmermann

Zur Identifizierung und Strukturbestimmung nichtflüchtiger organischer Verbindungen zieht J. Janák[1] die *gaschromatographische Untersuchung der Pyrolyseprodukte* heran. An einigen *Barbituraten* wird gezeigt, daß die Chromatogramme der Pyrolyseprodukte sichere Rückschlüsse auf die Struktur der zersetzten Verbindung zulassen. Verf. arbeitet mit einem Hochtemperaturchromatographen (National Plant, Lab. Instruments, Prag) mit Flammenionisationsdetektor und 0,2 mV-Schreiber. Als stationäre Phase wird 30% Squalan auf Celite 545, als Trägergas Stickstoff verwendet. Die Flamme wird mit Wasserstoff gespeist. Man bringt 0,1 mg Substanz trocken oder in ätherischer Lösung auf einen zu einer Spirale von 15 mm Länge und 1,5 mm ⌀ aufgewickelten Platindraht (⌀ 0,1 mm).

Der Draht wird elektrisch 0,1—5,0 sec auf bis zu 800° C erhitzt. Die im Original abgebildeten Chromatogramme sind bei 40 und 100° C aufgenommen worden. Diese Methode ist anwendbar auf *Pflanzenöle* und *tierische Fette, Alkaloide, Steroide* und andere Naturstoffe, sowie auf synthetische Produkte wie *Farbstoffe, Arzneimittel* u. a.

[1] Nature (London) **185**, 684—686 (1960). Lab. Gasanalyse, Akad. Wiss., Brno (Brünn) (ČSR). MARGOT ZIMMERMANN

Eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand veröffentlicht J. JANÁK[1] als 1. Mitteilung einer Reihe über die *Identifizierung organischer Substanzen mittels definierter Pyrolyse unter den Bedingungen der Gaschromatographie.* In weiteren Mitteilungen sollen Einzelheiten über die angeführten Verbindungsgruppen bekanntgegeben werden.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1780—1789 (1960).
MARGOT ZIMMERMANN

Für die qualitative Analyse von gewöhnlichen Anionen (F^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, S^{2-}, PO_4^{3-}, CN^-, SO_4^{2-} $[Fe(CN)_6]^{3-}$, BO_3^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, JO_3^-, AsO_3^{3-}, SO_3^{2-}, BrO_3^-, NO_2^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_3^-, J^- und SCN^-) beschreiben I. I. M. ELBEIH und M. A. ABOU-ELNAGA[1] eine neue *papierchromatographische Methode* in Fortsetzung früherer Arbeiten über die qualitative Analyse der gewöhnlichen Kationen[2]. Die Verf. verwenden ein Gemisch aus 60 ml abs. Äthanol, 20 ml Pyridin, 16 ml Wasser und 4 ml Ammoniak (D 0,880) als Lösungsmittelgemisch. Die Probe (0,2 g) wird mit 2 ml dest. Wasser gekocht, ungelöste Stoffe werden abzentrifugiert und die klare überstehende Lösung zur Analyse verwendet. Insgesamt werden 12 parallel laufende Chromatogramme angefertigt. Den Rückstand prüft man auf Carbonat nach üblichen Methoden. Man besprüht die getrockneten Chromatogramme mit einem Gemisch aus 50 ml ammoniakalischer Silbernitratlösung, 50 ml gesätt. Lösung von „Laurent's" Säure und 0,05 g Fluorescein und beurteilt die Lage der Flecken unter UV-Licht. Im Original sind dann für die einzelnen obengenannten Anionen noch spezielle Sprühmittel zum Nachweis angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 30—55 (1960). Dept. of Chemistry, Fac. of Sci., Univ. Cairo (Ägypten, U.A.R.). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 397 (1957); vgl. diese Z. **166**, 41 (1959). KLAUS BRODERSEN

Zur potentiometrischen Titration schwacher Säuren in wasserfreier methyläthylketonischer Lösung haben A. P. KREŠKOV, L. N. BYKOVA und N. A. MCHITARJAN[1] Tetraäthylammoniumhydroxydlösung als Maßflüssigkeit angewandt. Die Methode hat sich zur Titration von *starken und schwachen 1-, 2- und 3-basischen Carbonsäuren, Phenolen und Gemischen von organischen und anorganischen Säuren* bewährt. Einzelne Dissoziationsstufen, deren Konstanten sich um den Faktor 10^2—10^3 unterscheiden, sind an den Titrationskurven noch als deutliche Potentialsprünge zu erkennen. — *Arbeitsvorschrift.* Unter Durchleiten von trocknem Stickstoff neutralisiert man 30 ml wasserfreies Methyläthylketon gegen Thymolblau (0,3%ige Lösung in Methylalkohol) mit der Maßlösung. 0,02—0,05 g der zu untersuchenden Substanz werden zugesetzt und mit der Maßlösung aus einer mit Calciumchlorid verstopften Halbmikrobürette mittels Glas- und Kalomelelektrode potentiometrisch titriert. Um die Diffusion von Wasser zu vermeiden, wird die gesättigte wäßrige Kaliumchloridlösung im Elektrolytschlüssel durch methanolische KCl-Lösung ersetzt. — *Herstellung der Maßlösung.* 30 g aus wasserfreiem Alkohol umkristallisiertes Tetraäthylammoniumjodid werden in 300 ml Methylalkohol gelöst und $1^1/_2$ Std mit 30 g fein zerkleinertem Silberoxyd geschüttelt. Nach dem Filtrieren

wird mit wasserfreiem Benzol auf 1 l verdünnt. Der Titer wird mit Benzoesäure potentiometrisch oder visuell gegen Thymolblau geprüft. Bei sorgfältiger Aufbewahrung bleibt der Titer mindestens 2 Monate praktisch unverändert.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 529—533 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mendelejev chem.-technolog. Inst., Moskau. DAMJANA VUKANOVIĆ

Mit der Analyse des ternären Systems Cyclohexanon-Cyclohexanol-Wasser befassen sich L. JA. GORODECKIJ und V. M. OLEVSKIJ[1]. Sie bestimmen das Cyclohexanon chemisch nach der bekannten Hydroxylamin-Methode (Titration der bei der Oximbildung frei werdenden Säure) und messen außerdem noch den Index der optischen Refraktion des Gemisches im Abbé-Refraktometer. Die so erhaltenen Werte dienen zur Konstruktion eines Dreiphasendiagrammes, aus dem man an Hand bekannter Standardlösungen die unbekannten Konzentrationen mit einer Abweichung von höchstens 0,9% rel. ermitteln kann.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 547—549 (1960) [Russisch]. Staatl. Inst. d. Stickstoffindustrie (UdSSR). O. GAUTSCH

Die pyrolytischen Reaktionen einiger niedrig siedender Lösungsmittel untersuchen F. FEIGL, D. GOLDSTEIN und D. HAGUENAUER-CASTRO[1] mit der Arbeitstechnik der Tüpfelanalyse. Dabei ist besonders die Unterscheidung von *Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff*, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen, von Interesse. Die Umsetzungen erfolgen in Mikroeprouvetten, die in ein Glycerinbad bestimmter Temperatur tauchen und auf deren offenes Ende jeweils ein Scheibchen Reagenspapier gelegt wird. Untersucht werden im einzelnen: a) die pyrolytische *Oxydation* unter Bildung von Chlor bei 240° C mit höheren Metalloxyden (MnO_2, PbO_2, u. a.). Unterscheidung zwischen $CHCl_3$ und CCl_4 ist mit Kupferoxyd möglich; b) die pyrolytische *Reduktion* unter Bildung von Chlorwasserstoff bei 220° C mit Benzoin. Unterscheidung ist möglich; c) die pyrolytische *Hydrolyse* unter Bildung von Chlorwasserstoff bei 240° C mit Mangansulfatmonohydrat. Die Pyrohydrolyse von *Schwefelkohlenstoff* führt bei 270—280° C analog zu Schwefelwasserstoff; d) die pyrolytische *Ammonolyse* unter Bildung von Cyanwasserstoff bei 190° C mit Guanidincarbonat. $CHCl_3$ reagiert sehr schnell, CCl_4 nicht; e) die pyrolytische *Disproportionierung* unter Bildung von Chlor und Chlorwasserstoff mit katalytisch wirksamen Oxyden (ThO_2, ZrO_2, TiO_2, SnO_2, GeO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5), SiO_2, Chromaten, Sulfaten und Kohlenstoff bei 250° C. Die Reaktion verläuft offenbar über Hexachloräthan und Tetrachloräthylen. Eine Unterscheidung zwischen $CHCl_3$ und CCl_4 ist möglich.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 531—540 (1960). Lab. da Produçaõ Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). E. BANKMANN

Auf Grund des capillaren Verhaltens wäßriger Salzlösungen unterteilt A. FUJITA[1] eine Anzahl von Kationen in 2 Gruppen. Bei der ersten Gruppe mit den Ionen Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} und Ag^{+} bildet sich auf Papier eine gezackte Flüssigkeitsfront aus, bei der zweiten, zu der Cu^{2+}, Al^{3+} und Fe^{3+} zählen, eine konvex gekrümmte.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 399—402 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Agric. School Tokushima (Japan). G. DENK

Die Dissoziationskonstanten der Sebacin- und Tetrachlorphthalsäure sowie die Löslichkeitsprodukte ihrer Thorium-, Lanthan-, Cer-, Praseodym- und Neodymsalze werden von P. E. WENGER und I. KAPÉTANIDIS[1] gemessen. Die Dissoziationskonstanten der Säuren werden in $2 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Natronlauge unter Verwendung eines Glas-Kalomelelektrodenpaares bei 20° C bestimmt. Für die Sebacinsäure wurde für p_{K_1} 4,40, für p_{K_2} 5,22

gefunden. Die Tetrachlorphthalsäure ist in der ersten Stufe stark dissoziiert, p_{K_2} ergab sich zu 2,94. Zur Bestimmung der Löslichkeit der Salze wurden die Lösungen der Nitrate oder Perchlorate dieser Metalle mit der theoretischen Menge der Dinatriumsalze der beiden Säuren bei p_H 6,50 gefällt. Die Aufschlämmungen wurden 20 Tage bei 20 ± 1° C geschüttelt. Aus den dann ermittelten gelösten Mengen errechnen sich folgende Löslichkeitsprodukte: $Th(seb)_2$ $1{,}66 \cdot 10^{-18}$; $La_2(seb)_3$ $6{,}62 \cdot 10^{-26}$; $Ce_2(seb)_3$ $4{,}21 \cdot 10^{-25}$; $Pr_2(seb)_3$ $1{,}01 \cdot 10^{-26}$; $Nd_2(seb)_3$ $2{,}11 \cdot 10^{-25}$; $Th(tet)_2$ $2{,}88 \cdot 10^{-20}$; $La_2(tet)_3$ $1{,}73 \cdot 10^{-25}$; $Ce_2(tet)_3$ $9{,}12 \cdot 10^{-25}$; $Pr_2(tet)_3$ $2{,}08 \cdot 10^{-26}$; $Nd_2(tet)_3$ $3{,}73 \cdot 10^{-25}$.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 567—573 (1960). Univ. Genf (Schweiz).

G. Denk

Einige Derivate des Variaminblaus, die als Redox-Indicatoren Verwendung finden, haben L. Erdey, É. Bányai und É. B.-Gere[1] untersucht. 11 Derivate des Variaminblaus (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin) werden polarographisch und potentiometrisch auf die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom p_H-Wert sowie auf die Zahl der am Reduktionsprozeß beteiligten Elektronen geprüft. Weitere Versuche betreffen die Reversibilität der Vorgänge und die Bildung von intermediären Produkten. Die Säure-Basen-Konstanten der reduzierten und oxydierten Formen werden bestimmt. Es wird festgestellt, daß der reversible Redoxvorgang der Verbindungen zweielektronig ist. Der Verbindungstyp der oxydierten Formen entspricht den analog substituierten Derivaten des Chinon-p-anisil-diimins. Bei Oxydation des 2-Methyl- und 2-Methoxyderivates des Variaminblaus entsteht ein intermediäres semichinoides Oxydationsprodukt. Die Instabilität der Indicatorsysteme in saurem Medium wird durch den Zerfall der oxydierten Form verursacht. Es wird gezeigt, daß nukleophile Substituenten die Basizität des Variaminblau-Moleküls erhöhen, während elektrophile Substituenten diese erniedrigen. — Ausführliche reaktionschemische Betrachtungen ergänzen das Original.

[1] Talanta (London) **3**, 54—64 (1959). Techn. Univ. Budapest (Ungarn).

H. Zimmer

Fluorescenzindicatoren. *Die Darstellung und Eigenschaften von Umbellikomplexon und Xanthokomplexon,* zwei dem Calcein analogen komplexometrischen Fluorescenzindicatoren beschreibt J. H. Eggers[1]. Zu ihrer Herstellung werden 4-Methylumbelliferon bzw. 3,6-Dihydroxyxanthon in essigsauer-wäßrigem Medium mit Paraformaldehyd und Iminodiessigsäure umgesetzt. Es sind farblose, in Wasser, Aceton und Äthanol schwerlösliche Substanzen, die sich dagegen leicht in Pufferlösungen von p_H 6—10 mit stark blauer Fluorescenz lösen. Lösungen in Kalilauge von p_H-Werten über 12 fluorescieren nicht. Im allgemeinen bilden Kationen mit Edelgaskonfiguration fluorescierende und Kationen von Übergangselementen nichtfluorescierende Komplexe. Einige Kationen bilden in den gewählten Milieus (0,1 m Borax- bzw. 0,5 n KOH-Lösung, p_H 9—9,5 und etwa 13) überhaupt keine Komplexe. Eine Erklärung für diese Erscheinungen wird mittels elektronentheoretischer Betrachtungen versucht. — Bekanntlich wird die *komplexometrische Calciumbestimmung mit Calcein* als Indicator bei p_H-Werten über 12 in Gegenwart größerer Mengen Natrium durch die deutliche bis starke Fluorescenz infolge Bildung eines Natriumkomplexes sehr gestört[2]. Verf. findet, daß diese „Natriumfluorescenz" durch Erwärmen der Lösung auf etwa 80° C weitgehend verschwindet, der Fluorescenzumschlag (Löschung) im Titrationsendpunkt ist nun scharf. Xanthokomplexon verhält sich analog. Der Effekt wird theoretisch begründet.

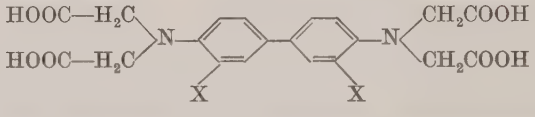
[1] Talanta (London) **4**, 38—43 (1960). Schwed. Holzforschungsinst., Stockholm (Schweden). — [2] Körbl, J., F. Vydra u. R. Přibil: Talanta (London) **1**, 281 (1958); vgl. diese Z. **168**, 51 (1959).

E. Bankmann

Das Verhalten und die Wirkungsweise von fluorescierenden Metallindicatoren sind Gegenstand eines Beitrags von D. H. WILKINS[1], in dem er die früher[2] entwickelten Vorstellungen erneut diskutiert und ergänzt. Verf. beantwortet damit die Einwände von J. KÖRBL und V. SVOBODA[3], die sich gegen den Ausdruck „metalfluorochromic indicators" und den vorgeschlagenen Mechanismus zur Erklärung der Indicator- und Blockierungsreaktionen richten[4]. Die Diskussion behandelt das *Calcein* und *N-Methylcalcein* (Kondensationsprodukt aus N-Methylglycin, Formaldehyd und Fluorescein).

[1] Talanta (London) **4**, 80—83 (1960). Res. Lab., General Electric Co., Schenectady, N.Y. (USA). — [2] WILKINS, D. H.: Talanta (London) **2**, 277 (1958); vgl. diese Z. **173**, 162 (1960). — [3] Talanta (London) **3**, 370 (1960); vgl. diese Z. **177**, 435 (1960). — [4] Siehe auch J. H. EGGERS: Talanta (London) **4**, 38 (1960); vgl. das vorstehende Referat. E. BANKMANN

Fluorescenzindicatoren für die chelatometrische Titration mit ÄDTA beschreiben R. BELCHER, D. I. REES und W. I. STEPHEN[1]. Die Indicatoren haben die allgemeine Formel:



und werden durch Kondensation der 3,3′-disubstituierten Benzidine mit Chloracetat synthetisiert. Bei X = $-OCH_3$ bzw. $-OC_2H_5$ liegt der Fluorescenzbereich bei p_H 4—10 mit einem Maximum zwischen 5,5 und 6, bei X = —COOH bei $p_H > 8$ und dem Maximum in einer Ätznatronlösung. Die Fluorescenz der Alkoxyderivate wird durch Cu^{II}- und Hg^{II}-Ionen gelöscht, die des Carboxylderivates durch Ca-Ionen. Die Empfindlichkeit ist sehr groß: schon 0,035 μg Cu^{II} löschen die Fluorescenz der Alkoxyderivate in einer Verdünnung von $1:2{,}10^6$. Die Indicatoren sind in wäßriger Lösung unbeständig und werden als Na-Salze in einer festen Mischung mit Kochsalz oder Kaliumnitrat (1:100) eingesetzt. — *Arbeitsweise. Direkte Titration von Cu^{II} und Hg^{II}.* In einer von R. BELCHER und A. J. NUTTEN[2] beschriebenen Apparatur werden 10 ml der 0,02 m Metallsalzlösung mit einer Pufferlösung (für den p_H-Bereich 5,5—6) und dem Indicator (Alkoxyderivat) versetzt und in einem abgedunkelten Raum mit einer 0,02 m ÄDTA-Maßlösung bis zum Auftreten der Fluorescenz titriert. Als UV-Lampe verwendeten die Verff. eine Mazda-Quecksilberdampflampe des Typs MBW/U. — *Calcium* wird in analoger Weise titriert. Als Indicator wird das Carboxylderivat eingesetzt. Als Pufferlösung dient 5 n Natronlauge. — *Indirekte Titration.* Lösungen, die eines der folgenden Elemente enthalten: Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, Tl^{3+}, V^{4+} oder Zr^{4+}, werden mit der Pufferlösung, dem Indicator und einem Überschuß einer ÄDTA-Maßlösung versetzt; alsdann titriert man mit einer Cu^{II}-Maßlösung bis zum Verschwinden der Fluorescenz zurück.

[1] Talanta (London) **4**, 78—79 (1960). Univ. Birmingham (England). — [2] BELCHER, R., u. A. J. NUTTEN: Quantitative Inorganic Analysis, 2nd Edit., Butterworths Sci. Publ. London, 1960. R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die Anwendung der mathematischen Statistik im chemischen Industrie-Laboratorium behandelt I. PINES[1] in einem Übersichtsartikel, in welchem er ausführlich die Grundlagen und die Bedeutung der statistischen Rechenmethoden darlegt. An Hand zahlreicher Analysenresultate ermittelt der Verf. unter Verwendung der Methoden der mathematischen Statistik die Präzision einzelner in einem Hüttenlaboratorium benutzter Routineverfahren (gasometrische Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und Graphits, photometrische Bestimmungen von Co, Ti, Mo, Fe und gravimetrische W-Bestimmung mit Pyramidon). Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 149—161 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Hütte „Baildon", Katowice (Polen). M. HŘIVNÁČ

Atmosphärische Luft. *Für die Bestimmung des Berylliumgehaltes in Laboratoriumsluft* wenden R. J. POWELL, P. J. PHENNAH und J. E. STILL[1] mit einer Reihe von Abänderungen das von J. CHOLAK und D. M. HUBBARD[2] angegebene chemisch-spektralanalytische Verfahren an. Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/min wird die Luft durch Filterpapier (Whatman Nr. 541, 5,5 cm ⌀) gesaugt, wobei angenommen wird, daß die hierbei entstehenden Be-Verluste vernachlässigt werden können. Die anschließende nasse Oxydation des Filters wird durch den Zusatz von Brom zum Schwefel-Salpetersäurelösungsgemisch beschleunigt. Die mit Calciumphosphat erzeugte Berylliumfällung wird mit Salzsäure, der Gold als spektrochemischer innerer Standard zugesetzt ist, nach dem Abzentrifugieren gelöst. Diese Lösung wird nach der porous-cup-Technik von C. FELDMAN[3] untersucht, wobei ein automatisch registrierendes Spektrometer (Hilger Medium) benutzt wird. Zur Anregung dient ein kondensierter Funken (Restinduktivität), die Eintrittsspaltbreite beträgt 0,01 mm. Analysenlinien sind Be 3130 Å und Au 2913 Å, der Untergrund wird bei 3245 Å gemessen.

[1] Analyst **85**, 347—354 (1960). General Electric Co., Wembley u. Erith (England). — [2] Analyt. Chemistry **20**, 73 (1948); vgl. diese Z. **130**, 102 (1949/50). — [3] Analyt. Chemistry **21**, 1041 (1949); vgl. diese Z. **132**, 357 (1951). S. ECKHARD

D. FROMM und A. v. OËR[1] berichten über den *spektrochemischen Nachweis von Beryllium und Quecksilberdampf in Luft.* Mit einem Q-24-Spektrographen bei 12 μ Spaltbreite können die Verff. im Dauerbogen bei 15 sec Belichtungszeit unter Verwendung der Berylliumlinie 2348 Å aus wäßrigen Lösungen $7 \cdot 10^{-4}$ μg Beryllium nachweisen. Wird die Lösung auf Kupferelektroden aufgetropft und im Hochspannungsfunken angeregt, so können bei 5 min Belichtung mit den Beryllium-II-Linien 3131,32 und 3131,97 Å noch $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ μg Beryllium nachgewiesen werden. Um Beryllium in Luft bestimmen zu können, benutzen die Verff. ein abgeschlossenes Entladungsgefäß und in der Längsrichtung durchbohrte Kupferelektroden, durch die die Luft hindurchgesaugt wird. Die Anregung erfolgt wieder im Hochspannungsfunken. Bei der eingestellten Strömungsgeschwindigkeit von 20 l/min können bei 4 min Abfunkzeit $8{,}75 \cdot 10^{-2}$ μg Beryllium/m^3 nachgewiesen werden. In demselben Entladungsgefäß, jedoch mit dem Steinheil GI-Spektrographen, konnten die Verff. mit der Linie 4358,34 Å die den Dampfdrucken bei 14,5, 15,9 und 22° C entsprechenden Quecksilbermengen in Luft analysieren.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 235—244. 1. Physikal. Inst. d. Univ. München. F. ROSENDAHL

Eine spektralphotometrische Berylliumbestimmungsmethode in Luft oder Staub beschreibt R. H. A. Crawley[1]. Zur Probenahme verwendet der Verf. die Membranfilter AF 400 oder AF 600 der Membranfiltergesellschaft (Göttingen) an Stelle des sonst üblichen Filtrierpapieres. Hierdurch wird die Dauer der Probenahme abgekürzt, und es werden auch kleinere Partikel ($< 0{,}5$ bzw. 1 μ) zurückgehalten. Das Filter wird sodann bei 800° C im Quarztiegel verascht, der Rückstand bei 600° C mit 0,25 g Kaliumhydrogensulfat 1—2 min lang aufgeschlossen und der erkaltete Schmelzkuchen in 3 Tr. Salzsäure und 3 ml Wasser gelöst. Man fügt nun 10 Tr. einer Lösung von 8 g ÄDTA und 2 g Nitrilotriessigsäure in 100 ml, die mit Ammoniak neutralisiert wurde, zu, versetzt mit Ammoniak bis zum Erreichen von p_H 4—7 und fügt noch 2 ml *Aluminon-Reagenslösung* (siehe unten) zu. Man verdünnt auf 10 ml, hält 10 min lang in ein siedendes Wasserbad, kühlt ab und photometriert in 4 cm-Zellen bei 530 nm. Das Beersche Gesetz ist gültig für 0—8 μg *Be*. — Beobachtet man schon vor der Reagenszugabe eine Gelbfärbung durch die Anwesenheit von Eisen(III), so photometriert man noch bei 420 nm und subtrahiert den dreißigsten Teil der Extinktion bei 420 nm von der bei 530 nm, um die Extinktion des Berylliums zu erhalten. — Sind *mehr als 8 μg Be* vorhanden, so versetzt man 5 ml der wie oben bis zum Photometrieren behandelten Lösung mit 4 ml des Aluminon-Reagenses und 20 Tr. des Maskierungs-Mittels, verdünnt auf 25 ml, erhitzt nochmals 10 min lang und photometriert wie oben. So lassen sich bis zu 25 μg Be bestimmen. — Zur *Herstellung des Aluminon-Reagenses* löst man 2 g Aurintricarbonsäure in 400 ml Wasser und 4 ml Salzsäure, extrahiert in 500 ml Äther, filtriert den Extrakt und schüttelt die Aurintricarbonsäure mit 400 ml 0,5%iger Ammoniaklösung wieder aus. Man verdünnt auf 1 l, versetzt 800 ml dieser Lösung mit 200 g Ammoniumacetat und 20 ml Essigsäure, die in 600 ml Wasser gelöst sind. Jetzt werden 1,2 g Benzoesäure (gelöst in 4 ml Methanol) und 400 ml 1%ige Gelatine-Lösung zugesetzt, der p_H-Wert wird auf 5,8 eingestellt, die Lösung auf 2 l verdünnt und in dunklen Flaschen aufbewahrt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 413—420 (1960). Engl. Electric. Co. Ltd., Atom. Power Div., Whetstone (England). Klaus Brodersen

D. P. Dressler, G. J. Mastio und F. F. Allbritten[1] analysieren *Sauerstoff und Kohlendioxyd in der Atemluft* mittels eines käuflichen Gaschromatographen (Beckman Mod. Nr. 178). Für die Sauerstoffbestimmung wird eine 1,2 m-Säule mit Linde-Molekularsieb 13 X und für die Kohlensäurebestimmung eine 3,6 m-Säule mit Di-n-butylmaleat benutzt. Sonstige Bedingungen sind: Trägerdurchfluß 90 ml Helium/min bei der Sauerstoffanalyse und 48 ml He/min bei der Kohlensäureanalyse; Temperatur = 35° C, eingeführtes Volumen an Gas: 1,2 ml und Detektor-Heizstrom 250 mA. Die Gaskonzentrationen werden mit vorher aufgestellten Eichkurven aus der Bandenhöhe bestimmt. Die Abweichungen betragen maximal 0,1 Vol-% (bei CO_2) und 0,8 Vol-% (bei O_2).

[1] J. Lab. clin. Med. **55**, 144—148 (1960). Univ. Kansas City, Kan. (USA). E. Bayer

Noch 10^{-8} Mol-% an Aldehyden in Luft lassen sich nach einer Methode von E. E. Hughes und S. G. Lias[1], welche, wie der Tüpfelnachweis von Feigl[2], die katalytische Wirksamkeit der Aldehyde auf die Oxydation von p-Phenylendiamin mit Wasserstoffperoxyd ausnutzt, bestimmen[3]. Man leitet die Probeluft durch mit gereinigtem Silicagel[4] gefüllte Glasrohre von 5 mm ∅ und 7 cm Länge, die zur Hälfte gefüllt sind, füllt die andere Hälfte mit reinem Silicagel auf und taucht dann das Rohr mit dem zuletzt eingefüllten Silicagel zu unterst in 3 ml einer gesättigten wäßrigen p-Phenyldiaminlösung, die 3%iges Wasserstoffperoxyd [Molverh. 1:2] enthält. Die Lösung steigt durch die Capillarkräfte in der Säule hoch. Die aldehyd-

freie Schicht wirkt als Filter und läßt strömende Oxydationsprodukte zurück. An der Grenzschicht zwischen den beiden Silicagelschichten bildet sich eine dunkle Zone. Die Intensität der erhaltenen Färbung, die von hell- bis dunkelbraun wechselt, ist der Aldehydmenge proportional. Zur Auswertung werden fünf Standardproben mit 10^{-7}, 10^{-8} ... 10^{-11} m Aldehyd hergestellt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 707—708 (1960). Nat. Bureau Standards, Washington, D.C. (USA). — [2] „Spot Tests in organ. Analysis" New York (1956) Elsevier, Seite 214. — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1024 (1914). — [4] Analyt. Chemistry **19**, 77 (1947). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung von Anilindampf in Luft wenden E. V. GERNET und A. A. RUSSKICH[1] die bekannte Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Gegenwart von Essigsäure an. — *Arbeitsweise.* Zwei Blaubandfilter, Durchmesser 14 mm, werden mit einer 5%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50 Vol-%iger Essigsäure getränkt und mit Filtrierpapier bis zum Feuchtigkeitsgehalt von ~ 0,5% getrocknet. 50—400 ml Luft werden durchgesaugt (100 ml/min). In Gegenwart von Anilin erscheint eine etwa 20 min beständige Gelbfärbung. Der Farbton wird mit einer aufgemalten Standardskala verglichen, die den Werten von 0,03—3 μg Anilin entspricht. 0,01—0,00007 mg/l Anilin können im Laufe von 10—15 min bei relativer Luftfeuchtigkeit von 34—93% und einer Temperatur bis zu 45° C mit einem Fehler unterhalb 19% bestimmt werden. Methylanilin gibt eine ähnliche Farbreaktion; über 0,2 mg/l Ammoniak entfärben das Filtrierpapier.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 58 (1960) [Russisch]. Wissensch. Forsch.-inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten. DAMJANA VUKANOVIĆ

Schwefelwasserstoff und Mercaptane bestimmt F. OEHME[1] *in technischen Gasen* nach Absorption in 30%iger Natronlauge durch *Hochfrequenztitration mit Bleiacetat*, wobei die Summe der beiden Verbindungen erhalten wird. Aus dem Niederschlag wird mit Picolin oder besser Collidin das Bleimercaptid extrahiert. In der gelben Lösung kann es dann colorimetrisch gemessen werden. — *Ausführung.* Zur Entfernung des Natriumhydroxyds aus der Absorptionslösung, welche durch seine große Leitfähigkeit die Titration zu unempfindlich machen würde, gibt man die Lösung auf einen Ionenaustauscher (Merck Ionenaustauscher I, H-Form) und läßt unter gelegentlichem Durchrühren 5 min stehen. Die Lösung, die 0,1—10 mg Sulfid/ml enthalten kann, titriert man mit 0,01 oder 0,1 n Bleiacetatlösung. Der Äquivalenzpunkt wird durch einen Knick der Leitfähigkeitskurve angezeigt. Den Niederschlag von Bleisulfid und -mercaptid wäscht man nach dem Zentrifugieren mehrmals mit Wasser und Aceton, trocknet ihn unter gelindem Erwärmen und erwärmt ihn mit Collidin auf 50° C. Die Mischung zentrifugiert man und bestimmt in der Lösung die Konzentration an Bleimercaptid photometrisch mit Blaufilter. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Da bei der Entbasung mit dem Ionenaustauscher Wasser entsteht, muß bei der Berechnung der Korrekturfaktor $(1000 + 18\,n)/1000$ angebracht werden, wobei n die Normalität der Absorptionslauge bedeutet.

[1] Erdöl u. Kohle **13**, 394—396 (1960). Inst. zur Entwicklung chem.-phys. Analysenmethoden, Weilheim (Obb.) G DENK

Wasseruntersuchung. *Über die Verwendung eines Ammonium-12-molybdophosphatniederschlages zur Konzentrierung einiger Spaltprodukte in Wasser* berichten R. W. C. BROADBANK, S. DHABANANDANA und R. D. HARDING[1]. Durch langsame Filtration einer schwach salpetersauren ^{137}Cs-haltigen Lösung über ein Filterscheibchen (2,5 cm ⌀), auf dem etwa 120 mg Ammonium-12-molybdophosphat in gleichmäßiger Schichtdicke verteilt sind, werden bis zu 1 mg Cs quantitativ durch

Austausch gegen NH_4^+-Ionen an den Niederschlag gebunden. Die Bestimmung der ^{137}Cs-Aktivität kann dann direkt durch Messung des Niederschlages unter einem Endfensterzählrohr durchgeführt werden; entsprechende Versuche zeigten, daß trotz der niedrigen β-Energie von ^{137}Cs (E_{max} 0,52 MeV) keine merkliche Selbstabsorption auftritt, ein Zeichen dafür, daß der Ionenaustausch schon in den obersten Schichten des Niederschlages stattfinden muß. Die quantitative Cs-Adsorption wird lediglich durch die Anwesenheit größerer Mengen Tl (I) gestört. Aus neutralen wäßrigen Lösungen können außer *Cs* auch *Sr*, *Y*, *Ce*, *Pr*, *Ba*, *La* und *Sc* quantitativ abgetrennt werden; größere Ca-Mengen stören hierbei allerdings. Mit wenig verd. Salpetersäure lassen sich die zwei- und dreiwertigen Spaltprodukte wieder eluieren und entweder direkt in einem Flüssigkeitszählrohr oder nach Eindampfen der Lösung durch Messung unter einem Endfensterzählrohr bestimmen.

[1] Analyst **85**, 365—370 (1960). College of Techn. and Commerce, Leicester (England). K. H. Neeb

Zur Tritiumbestimmung im Wasser haben G. N. Trusov und N. A. Aladžalova[1] das übliche Verfahren dadurch vereinfacht, daß sie die Überführung des Wassers in Wasserstoff vermeiden. Die radiometrische Messung geschieht vielmehr im Wasserdampf selbst in einem mit Isopentan gefülltem Durchflußzähler. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß der Wasserdampf- und Isopentandruck während der Aktivitätsmessung konstant bleiben. Durch den sich kondensierenden Wasserdampf darf weder die Arbeitsspannung des Zählrohres, noch die Aktivitätsrate Änderungen erfahren. Die Temperatur wird sorgfältig konstant gehalten. Der Analysenfehler beträgt 7%. Die verwendete Apparatur und einzelne Teile davon sind in der Originalarbeit abgebildet.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 238—239 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) O. Gautsch

10^{-14} bis 10^{-16} Mole Barium-140 je Liter Meerwasser lassen sich nach Untersuchungen von H. V. Weiss und M. G. Lai[1] durch *Mitfällung an Kaliumrhodizonat* bestimmen. Die Verff. haben festgestellt, daß die Verteilung des Radiobariums zwischen Lösung und Festkörper der Doerner-Hopkins-Verteilung[2] entspricht. Man fügt zu 50 ml Probelösung (Meerwasser) 100 ml einer frisch bereiteten 1,2%igen Kaliumrhodizonatlösung und versetzt langsam mit 45 ml absolutem Alkohol, so daß die Lösung 30% Alkohol enthält. Man filtriert die Fällung ab, löst diese auf und bestimmt die Ba-140-Aktivität. — Bei dieser Arbeitsweise werden allerdings die meisten der anderen Uran-Spaltprodukte mit erfaßt. Will man nur die Ba-140-Aktivität bestimmen, muß Barium-Träger[3] zugesetzt werden. Außerdem ist es nötig, die Kaliumrhodizonatkristalle in 2 n Salpetersäure zu lösen, 10 mg Zirkonium- und Cer-Rückhalteträger zuzusetzen und anschließend das Barium als Nitrat, Chlorid und nochmals als Chromat zu fällen. Nach diesen Operationen erhält man noch 78% des vorhandenen Bariums.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 475—478 (1960). U.S.Naval Rad. Def. Lab., San Francisco, Calif. (USA). — [2] Hahn, O.: Applied Radiochemistry, Cornell Univ. Press. Ithaca, N.Y. (1936). — [3] Sunderman, D. N., u. W. W. Meinke: Anal. Chemistry **29**, 1578 (1957); vgl. diese Z. **164**, 256 (1958). Klaus Brodersen

Die Bleibestimmung im Wasser aus öffentlichen Versorgungsleitungen führt I. U. Nebel[1] colorimetrisch mit Dithizon nach der Einfarbenmethode durch. Verf. benutzt die Vorschrift von R. Strohecker und H. Riffart[2] in einer geringfügig abgeänderten Form[3]. In 100 ml Wasser lassen sich noch 4 μg Blei nachweisen, nach Eindampfen des Wassers auf $^1/_{10}$ seines Volumens liegt die Erfassungsgrenze bei

4 µg Blei/l. Während ein Leitungswasser, das ein 6 m langes Bleirohr passiert hatte, etwa 50 µg Blei/l enthielt, konnte in Wasserproben aus solchen PVC-Rohren, die mit Bleistearat stabilisiert sind, kein Blei nachgewiesen werden.

[1] Angew. Chem. **72**, 322 (1960). Dynamit Nobel A. G., Troisdorf. — [2] Z. Unters. Lebensmittel **75**, 43 (1938); vgl. diese Z. **116**, 155 (1939). — [3] Högl, O., u. H. Sulser: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **42/43**, 286 (1951/1952). — Fischer, H., u. G. Leopoldi: Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vgl. diese Z. **100**, 129 (1935).

R. Ellmer

Ein neues spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von µg-Mengen Fluor von A. L. Hensley und J. E. Barney II[1], z. B. in *Wasserproben aus radiochemischen Prozessen*, aus *katalytischen Petroleum-Prozessen* und bei der *Behandlung von Zahnkaries*, basiert auf der *Umsetzung mit Thoriumchloranilat in wäßrigem Methylcellosolve* bei p_H 4,5. Fluorid reagiert mit Thoriumchloranilat unter Bildung von Thoriumfluorochloranilat und saurem Chloranilation. Methylcellosolve dient dabei als Beschleuniger der Reaktion zwischen dem Fluorid und dem Thoriumchloranilat. Die Farbentwicklung ist nach 30 min ausreichend. Die Empfindlichkeit des Verfahrens hängt von der Methylcellosolvekonzentration im Lösungsmittel ab und davon, ob die Absorption bei 540 nm oder bei 330 nm gemessen wird: Bei hoher Fluoridkonzentration wird die Absorption in einem Methylcellosolve-Wassergemisch (1:3) bei 540 nm gemessen, bei niedriger Fluoridkonzentration in einem Methylcellosolve-Wassergemisch (1:9) bei 330 nm. Silber-, Calcium-, Barium-, Magnesium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumionen stören die Bestimmung nicht, Cadmium, Zinn, Strontium, Eisen, Kobalt, Blei, Nickel, Zink und Kupfer stören dagegen, können aber durch Ionenaustauscherharze entfernt werden; bei Gegenwart von ebenfalls störendem Aluminium und Zirkonium muß das Fluor durch Destillation abgetrennt werden. Von den Anionen stören Chlorid, Bromid, Jodid, Borat, Sulfit, Sulfat, Nitrat und Acetat nicht. Phosphat, Molybdat, Citrat und Tartrat stören beträchtlich, wenn sie in gleicher Konzentration wie das Fluor vorliegen; Fluor wird in diesen Fällen abdestilliert. Nach diesem Verfahren dauert die Bestimmung von Fluor in wäßriger Lösung nur 1 Std. Es übertrifft das klassische Destillations-Titrationsverfahren durch das schnelle Arbeiten und durch den weiten Konzentrationsbereich, auf den es anwendbar ist; außerdem fällt die häufige Eichung weg. Es können noch 0,01 ppm Fluorid nachgewiesen werden, der prozentuale Fehler beträgt 1,3%. — *Ausführung.* Nach Entfernung der störenden Ionen stellt man durch Zugabe von verd. Salpetersäure oder Natronlauge auf p_H 4—7 ein, fügt bei einer Probe, die 0,0—0,2 mg Fluor enthält, 10,0 ml Methylcellosolve und 10 ml 0,1 m Natriumacetat-Essigsäurepuffer zu, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und versetzt mit 0,05 g Thoriumchloranilat, schüttelt 30 min, filtriert die Lösung und mißt die Absorption bei 330 nm in einer 1 cm-Quarzzelle. Bei Gegenwart von 0,2—10 mg Fluor fügt man 25 ml Methylcellosolve hinzu und mißt die Absorption bei 540 nm.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 828—831 (1960). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

Liselott Johannsen

Zur Bestimmung von Trichlorbenzol im Wasser empfiehlt K. F. Meleščenko[1] ein jodometrisches Verfahren, bei dem das mit Dichromat-Schwefelsäure entwickelte Chlor in einer Cadmiumjodidlösung aufgefangen und das äquivalent freigewordene Jod bestimmt wird. Unter den Versuchsbedingungen wird aus 1 Mol $C_6H_3Cl_3$ 1 Atom Chlor abgespalten. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt ± 8%. In Gegenwart anderer chlorhaltiger organischer Substanzen ist das Verfahren nicht anwendbar. Die Löslichkeit von Trichlorbenzol in Wasser wurde zu 30 mg/l ermittelt. — *Ausführung.* Das zu untersuchende Wasser wird mit Äther ausgeschüttelt,

der Äther wird aus dem Extrakt bei 45—50° C verdampft. Zum Rückstand gibt man 4 ml Chromschwefelsäure (siehe unten), erhitzt im Paraffinbad zunächst auf 50 -60° C, dann auf 135° C (nicht höher) und leitet während des Erhitzens Luft mit der Geschwindigkeit 50—60 ml/min durch die Lösung. Das Gasentbindungsrohr taucht mit seinem Ende in die in der Vorlage befindliche Absorptionslösung (siehe unten). Nach beendeter Reaktion (15—20 min) wird das Jod in der Vorlage mit 0,004 n Thiosulfatlösung titriert, kleinere Mengen Jod können auch auf Grund der Intensität der Jodstärkefärbung colorimetrisch erfaßt werden. — *Chromschwefelsäure.* Man versetzt 25 g $K_2Cr_2O_7$ mit 100 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt unter Durchleiten von Luft (50—60 ml/min) $1^1/_2$—2 Std auf 125—130° C. — *Absorptionslösung.* 100 ml 2,5%iger Cadmiumjodidlösung werden mit 50 ml 1%iger Standardlösung gemischt, das Gemisch wird einige Minuten gekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser auf 500 ml ergänzt (im Dunkeln $1^1/_2$—2 Monate haltbar).

[1] Gig. i Sanit. **25**, Nr. 5, 54—57 (1960) [Russisch]. Ukrain. Forsch.-Inst. f. Kommunalhygiene. O. Gautsch

Ein Gerät zur Schnellbestimmung von Gasen in Metallen beschreiben S. Yanagisawa und M. Seki[1]. Die Beheizung der Vakuumschmelzapparatur geschieht mit einem einfachen Hochfrequenzofen (20 MHz, Leistung 1 kW). Die Extraktionszeit für die benutzten 0,2 g-Proben beträgt 7—8 min. Durch die Benutzung von McLeod-Manometern und eines magnetischen Quecksilberverschlusses ist die analytische Handhabung einfach geworden. Die Gesamtanalysenzeit beträgt 17—21 min, ein Tiegel wird jeweils mit 40 Proben beschickt. Durch besondere Vorsichtsmaßnahmen konnten niedrige Blindwerte erhalten werden (0,003—0,03 ml Gas unter Normalbedingungen bei 1650° C). Es wurden gute Ergebnisse erhalten.

[1] Jap. Analyst **9**, 131—135 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Keio Univ. (Japan). S. Eckhard

In der automatisch arbeitenden mikroanalytischen Vakuumschmelzapparatur zur Bestimmung von Gasen in Metallen nach S. Yanagisawa, M. Seki, Y. Hashimoto und S. Nakamura[1] erfolgt die Erfassung der extrahierten Gase einzeln nach ihrer Trennung durch Registrierung des Druckverlaufs beim Absaugen aus einem konstanten Volumen mit Hilfe einer mit konstantem Strom betriebenen Diffusionspumpe. Die automatische Druckregistrierung während des Analysengangs wird durch einen in der Capillare des McLeod angeordneten Platinwiderstandsdraht ermöglicht. Die Drehung des McLeod erfolgt automatisch. Die einzelnen Gaswege werden ebenfalls automatisch durch magnetische Quecksilberverschlüsse mit Zeitschaltern kontrolliert. Die Analysenzeit für die Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff wird mit weniger als 30 min angegeben, die Extraktion eingeschlossen.

[1] Jap. Analyst **9**, 135—138 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Keio Univ. (Japan). S. Eckhard

Die Bestimmung von Restgasen aus Metallfilmen, die im Ultrahochvakuum aufgedampft worden sind, nimmt H. Gentsch[1] mit Hilfe eines Omegatrons nach Alpert[2] vor. Es werden die Metalle 1. *Nickel,* vakuumgeschmolzen, 2. *Nickel,* spektralrein, 3. *Eisen,* spektralrein, 4. *Platin,* physikalisch rein, in einer Dicke von 100 Å aufgedampft und die Restgase unter folgenden Bedingungen untersucht: a) Untergrundspektrum des Ultrahochvakuums vor dem Aufdampfen, b) Spektrum nach Erwärmen des Films auf Zimmertemperatur, c) Spektrum während des Temperns bei 100° C, d) dasselbe bei 200° C, e) Spektrum nach Abkühlen auf Zimmertemperatur. Das Untergrundspektrum vor dem Aufdampfen zeigte die Anwesenheit

von vorwiegend N_2 und CO; wurde die Glasapparatur für 4 Std bei 350° C ausgeheizt, so konnten zusätzlich erhebliche Mengen (35%) H_2O im Restgas festgestellt werden. Beim Erwärmen von Ni- und Fe-Filmen waren oberhalb 90° C zunehmende Mengen H_2 vorhanden; bei Pt-Filmen dagegen war kein H_2, dagegen CO_2 festzustellen. Erklärt werden diese Ergebnisse durch die Bildung von Metalloxyden und H_2 bei der Reaktion des aus der Glaswandung freiwerdenden H_2O mit den Metallen. Beim Platin, das kein Oxyd bildet, dient der Metallfilm möglicherweise als Kontakt zur Oxydation des reichlich vorhandenen CO nach $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. Der Wasserstoff bleibt dann im Pt gelöst. Das Helium in Restgasspektren, dessen Partialdruck ständig zunimmt, diffundiert aus der Luft durch die Glaswandung in die Apparatur hinein. Auf Grund der Meßergebnisse wird für das *Tempern unedler Metallfilme* eine Temperatur bis zu 70° C empfohlen.

[1] Z. physik. Chem., N. F. **24**, 55—65 (1960). Inst. Physik. Chemie u. Elektrochemie, Techn. Hochschule Hannover. — [2] Alpert, J.: J. appl. Physics **25**, 202 (1954).
S. Prakash

Sauerstoff. *Die Bestimmung von gelöstem neben oxydisch gebundenem Sauerstoff in Metallen* beschreiben R. Durand und F. Nouyrigat[1]. Sie greifen hierzu auf die von Codell und Mitarb.[2] benutzte Umsetzung zwischen Metalloxyd, Brom und Kohlenstoff bei 925° C

$$MeO + C + {}^1/_2\,Br_2 \rightarrow MeBr + CO$$

zurück. Um die Unterscheidung durchführen zu können, wird zunächst der gelöste oder gasförmig eingeschlossene Sauerstoff durch Reaktion zwischen Metall und Brom (also in Abwesenheit von Kohlenstoff) in Freiheit gesetzt, in Kohlensäure übergeführt und bestimmt. In einer zweiten Probe, die mit Graphit gemischt wird, wird dann der Gesamtsauerstoffgehalt, also gelöster Sauerstoff und in Form von Oxyden vorliegender Sauerstoff (ausgenommen Al_2O_3, das unter den Bedingungen nicht reduziert wird), nach Codell ermittelt. Um auch kleinste Sauerstoffmengen erfassen zu können, erfolgt die Bestimmung des gebildeten CO nach Oxydation zu CO_2 coulometrisch. Hinsichtlich der mitgeteilten Skizzen der Bromierungsapparatur und des coulometrischen Analysengerätes, der Art der Probenvorbereitung, der Reinigung der Reagentien und des als Trägergas benutzten Argons muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Verff. untersuchten zunächst *Stähle, Eisen, Molybdän* (in Feststücken und als Pulver 1—6 μ), *Chrom, Niob, Vanadium, Zirkonium, Aluminium* und *Kupfer*. Bei der Zirkoniumuntersuchung lag die Sauerstoffausbeute um 50% höher als nach dem Aufschmelzverfahren. Verff. sehen die Bedeutung des Verfahrens in seiner wahrscheinlich universellen Anwendbarkeit, der Einfachheit gegenüber dem Aufschmelzverfahren und in der Möglichkeit, freien und gebundenen Sauerstoff nebeneinander bestimmen zu können.

[1] Rev. Métalurgie **57**, 347—353 (1960). — [2] Codell, M., u. G. Norwitz: Analyt. Chemistry **27**, 1083 (1955); **28**, 2006 (1956); vgl diese Z. **150**, 464 (1956); **157**, 302 (1957).
S. Eckhard

Zur Bestimmung von Sauerstoffspuren in Natriummetall führt H. J. de Bruin[1] die Wurtzsche Reaktion nicht mit n-Butylbromid[2], sondern mit n-Amylchlorid durch: $2\ n\text{-}C_5H_{11}Cl + 2\ Na \doteq C_{10}H_{22} + 2\ NaCl$. Das Kochsalz enthält die Na_2O-Verunreinigung, aus der sich unter dem Einfluß von Luftkohlensäure Soda bildet. Die kräftige Infrarotabsorption dieser Soda bei 11,38 μ wird vermittels der KBr-Preßlingstechnik[3] gemessen. Die Verwendung des Chlorids bringt einige Vorteile. Kochsalz ist nicht hygroskopisch; wegen des niedrigeren Atomgewichts des Chlors erhält man für die gleiche Menge Carbonat eine größere Absorption; für Soda in Kochsalz ist das Beersche Gesetz gut erfüllt, was beim Bromid von 0—300 ppm nicht der Fall

ist. Skizzen der Apparatur für die Wurtzsche Reaktion und für das Probengefäß werden mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 360—362 (1960). Australian Atomic Energy Commission, Lucas Heights, N. S. Wales (Australien). — [2] White, J. C., W. J. Ross u. R. Rowan: Analyt. Chemistry **26**, 210 (1954); vgl. diese Z. **144**, 210 (1955). — [3] Ford, W. A., u. G. R. Wilkinson: J. Sci. Instruments **31**, 338 (1954).

S. Eckhard

Die spektrochemische Bestimmung von Sauerstoff in Zirkonium und Zirkoniumlegierungen führen J. Artaud und C. Berthelot[1] nach dem von V. A. Fassel u. Mitarb.[2] entwickelten Verfahren durch. Proben von 0,1—0,2 g werden zusammen mit der 5fachen Menge Platin auf einer anodisch geschalteten Graphit-Trägerelektrode im Gleichstrombogen geschmolzen und entgast (20 sec bei 15 Amp. und 30 sec bei 30 Amp.); der Bogen brennt in einer mit gereinigtem Argon von 400 Torr gefüllten Kammer. Im Anschluß an die Extraktion des Sauerstoffs in Form von Kohlenmonoxyd wird das Spektrum des Gleichstrombogens aufgenommen (25 sec bei 30 Amp.) und das Linienpaar O 7772/A 7891Å ausgewertet. Gehalte von 250—2750 ppm Sauerstoff wurden mit einer Genauigkeit von 8 bis 20% ermittelt. Die Dauer einer Bestimmung wird mit rund 15 min angegeben. — Wegen der geringen Probenmasse fallen Inhomogenitäten stark ins Gewicht. Um die dadurch unter anderem beim Eichen auftretenden Schwierigkeiten zu umgehen, wurden abgestufte Mengen Sauerstoff in die Entgasungskammer eingebracht und in der Bogenentladung angeregt. Die Auswertung der Spektren gab eine Eichkurve, die sich jedoch nicht mit der an Hand von Zirkoniumproben ermittelten deckte. Auch die Verwendung von Zinkoxyd als Eichsubstanz führte zu einer anders verlaufenden Eichkurve.

[1] Mém. sci. Rev. Métall. **57**, 338—344 (1960). Sect. Contrôle Analytique des Matériaux, Centre d'Études nucléaires, Saclay, Seine-et-Oise (Frankreich). — [2] Fassel, V. A., u. R. W. Tabeling: Spectrochim. Acta **8**, 201 (1956). — Fassel, V. A., u. W. A. Gordon: Analyt. Chemistry **30**, 179 (1958). — Fassel, V. A., W. A. Gordon, R. J. Jasinski u. F. Monte Evans: Rev. univ. Mines **102**, 278 (1959); vgl. diese Z. **165**, 378 (1959).

A. Stetter

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in aufgeladenen metallokeramischen Nickelelektroden erhitzen I. S. Mustafin und N. S. Frumina[1] die zu untersuchende Probe mit einer alkalischen Chrom(III)-lösung. Das entstandene, dem aktiven Sauerstoff entsprechende Chromat kann nach bekannten Methoden (jodometrisch oder reduktometrisch mit Mohrschem Salz) bestimmt werden. Wird außerdem das Nickel bestimmt, so kann die Oxydationsstufe (O/Ni) berechnet werden. Die Originalarbeit enthält eine sehr ausführliche Vorschrift für die Durchführung der Analyse.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 410—412 (1960) [Russisch]. Staatsuniv. Saratov (UdSSR).

O. Gautsch

Zur Bestimmung sehr geringer Mengen Zink in Kupfer arbeitete M. Spálenka[1] ein *polarographisches* Verfahren aus. Seine Anwendung ermöglicht noch die Ermittlung von 0,003% Zink in reinem Kupfer binnen etwa 80 min. Die bisher geübten Methoden erfordern 6 Std zur Ausführung einer Analyse. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1 g feine Kupferspäne in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml konz. Salzsäure und 5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung vorsichtig in 2 oder 3 Portionen und erwärmt nach Ablauf der stürmischen Reaktion zum Sieden. Nach dem Erkalten versetzt man mit 30 ml verd. Ammoniak (1 + 1) und 3 g festem Natriumsulfit und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Hierauf elektrolysiert man mit Platinnetzelektroden bei 2 V (Akkumulator). In den ersten 30 min rührt man die Lösung nur 2

bis 3mal jeweils einige Sekunden. Die weitere Elektrolyse nimmt man unter kontinuierlichem Rühren vor. Die Stromstärke verringert sich von ursprünglich 2 A allmählich und fällt nach 60—70 min und endgültig nach völliger Entfärbung der Lösung auf 10—15 mA. Nach Beendigung der Elektrolyse nimmt man die Elektroden rasch und ohne abzuspülen heraus. Die haftenbleibende Lösungsmenge, weniger als 1 ml, darf vernachlässigt werden, da der durch sie mögliche Fehler kleiner als 1% ist. In die entfärbte kupferfreie Lösung gibt man 1,5 ml 0,5%ige Gelatinelösung, vermischt und gibt eine kleine Menge in die Polarographierzelle. Nach Entfernen des Sauerstoffs durch Stickstoff polarographiert man ab 0,6 V. Zur Auswertung der Bestimmung benutzt man eine Eichkurve oder die Methode des Standardzusatzes. In beiden Fällen sind Blindproben erforderlich, um etwa vorhandene störende Verunreinigungen zu berücksichtigen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 393—397 (1959) [Polnisch]. VUK, Panenské Břežany (Tschechoslowakei). H. Freytag

Gold in metallischem Kupfer läßt sich nach S. Hirano, A. Mizuike und Y. Iida[1] photometrisch nach der Abtrennung mittels Anionenaustauschers bestimmen. Aus der Lösung der Probe in Königswasser wird auf dem Anionenaustauscher (Amberlite IRA 400, Cl-Form, 50—100 mesh, 4×20 mm) Gold sehr fest gehalten, während Kupfer hindurchläuft. Der Austauscher wird in einem Al_2O_3-Tiegel verascht, und das Gold wird mit Hilfe von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin bestimmt. Wie aus Versuchen mit dem radioaktiven Indicator ^{198}Au hervorgeht, kann das Gold in den Grenzen von 0,5—100 ppm mit einer Genauigkeit von 5—10% ermittelt werden. Die für eine Bestimmung erforderliche Zeit beträgt 2—3 Std.

[1] Jap. Analyst **9**, 423—426 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng. Univ. Tokyo (Japan). R. Klement

Beryllium, Berylliumoxyd. *Eine Spurenanalyse von Eisen in Beryllium und Berylliumoxyd* beschreiben J. O. Hibbits, W. F. Davis und M. R. Menke[1]. Das Eisen wird aus einer salzsauren Lösung der Berylliumsalze mit *Tri-n-octylphosphinoxyd* (TOPO) in Cyclohexan extrahiert und anschließend mit 1,10-Phenanthrolin colorimetrisch bestimmt. Die Methode ist auf ± 3% oder ± 3 μg genau. — *Arbeitsmethode.* Man löst bis zu 1 g Beryllium (bzw. Berylliumoxyd) vorsichtig in 20 ml 6 m Salzsäure (bzw. 30 ml 6 m Schwefelsäure), kocht und dampft auf etwa 5 ml (bzw. 15 ml) ein. Ein eventueller schwarzer Rückstand wird abfiltriert und, falls für die Analyse interessant, mit $KHSO_4$ aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit 10 ml Schwefelsäure erhitzt bis alles gelöst ist und mit 7 Tr. Flußsäure, 1 ml Salzsäure (D 1,19) und 1 ml Salpetersäure versetzt. Man erhitzt bis zur Nebelbildung, vereinigt nach dem Abkühlen mit dem ursprünglichen Filtrat und dampft auf 30 ml ein. Eine Probe, die etwa 100 μg Eisen enthält, wird im Scheidetrichter mit 1 g Citronensäure versetzt und mit Wasser oder Salzsäure 6 m salzsauer gemacht. Nun fügt man tropfenweise gesätt. Bromwasser hinzu, bis die organische Phase nach dem Schütteln gelb gefärbt ist, versetzt mit 25 ml 0,01 m TOPO in Cyclohexan und schüttelt 2 min. Falls Schwefelsäure bei der Extraktion anwesend war, schüttelt man die abgetrennte organische Phase mit 30 ml 6 m Salzsäure 1 min und verwirft die saure Waschlösung. Nun gibt man 30 ml 3 m Schwefelsäure zu, schüttelt 2 min und überführt die wäßrige Phase in einen zweiten Scheidetrichter, schüttelt die organische Phase nochmal mit 10 ml 3 m Schwefelsäure für 30 sec und vereinigt diese Waschlösung mit der wäßrigen Lösung im zweiten Scheidetrichter. Um überschüssige Mengen Hf, In, W oder Zr zu entfernen, die eine starke Trübung der Meßlösung hervorrufen können, schüttelt man nun die wäßrige Phase mehrmals mit einer 0,1 m TOPO-Lösung in Chloroform. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden mit 40 ml Salzsäure (D 1,19) vermischt und nach Zugabe von genau 10 ml 0,01 m

TOPO-Cyclohexan-Lösung 2 min geschüttelt. Nach der Entmischung verwirft man die wäßrige Phase und zentrifugiert die organische 1 min lang, um Wasserreste abzutrennen. Je 3 ml der organischen Phase werden in zwei 25 ml-Meßkölbchen mit 15 ml Isopropanol und 1 ml Hydrochinonlösung (3%ig in Isopropanol, frisch bereitet) versetzt, eines noch zusätzlich mit 2 ml einer 3%igen 1,10-Phenanthrolinlösung in Isopropanol; anschließend wird bis zur Marke mit Isopropanol aufgefüllt. Nach 2 Std mißt man die letzte Lösung gegen die erste bei 510 nm und entnimmt den Eisengehalt einer mit bekannten Eisenkonzentrationen hergestellten Eichkurve. Von 68 untersuchten Elementen stören 61 in 5—10 mg-Mengen nicht. Sb, Ca, Mo und W dürfen nur bis zu 1 mg, Te oder U bis zu 0,1 mg anwesend sein.

Zur Bestimmung von Spuren Kupfer in Beryllium und Berylliumoxyd empfehlen J. O. Hibbits, W. F. Davis und M. R. Menke[2] eine Modifikation der colorimetrischen Methode von A. R. Gahler[3]. — *Arbeitsweise.* Eine Probe von Beryllium oder Berylliumoxyd, die etwa 50 μg Kupfer enthält, wird in Lösung gebracht, wie es bei der Analyse von Eisenspuren (siehe oben) beschrieben worden ist. Die klare Lösung wird nacheinander mit 5 ml Salzsäure (D 1,19), 10 ml Schwefelsäure (D 1,84), 10 ml 50%iger Citronensäurelösung und 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt, auf etwa 100 ml mit Wasser aufgefüllt und in einem Eisbad gekühlt. Nachdem man unter Kühlung mit 50%iger Natronlauge p_H 5,0 $\pm$ 0,1 eingestellt hat, fügt man im Scheidetrichter 10 ml einer 0,1%igen Lösung von Neocuproïn (2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin) in Äthanol hinzu, läßt 2 Std stehen und schüttelt dann 1 min mit genau 10 ml Methylisobutylketon. Die organische Phase wird zentrifugiert und in 1 cm-Küvetten bei 457 nm gegen Methylisobutylketon gemessen. Der Gehalt an Kupfer wird einer Eichkurve entnommen, die im Bereich von 0—5 ppm Cu eine Gerade ist. Die Extraktionslösung ist 24 Std haltbar. Die Methode hat einen Fehler von $\pm$ 5% oder 2,5 ppm. Von 68 untersuchten Elementen in Mengen bis zu 10 mg stört nur Gold; der Fehler beträgt bei Anwesenheit von Gold — 8% Cu.

Spuren Molybdän in Beryllium und Berylliumoxyd werden von J. O. Hibbits, W. F. Davis und M. R. Menke[4] colorimetrisch als Molybdänrhodanidkomplex bestimmt. — *Arbeitsweise.* Eine Probe (bis zu 1 g) von Beryllium oder Berylliumoxyd, die bis zu 75 μg Molybdän enthält, wird wie oben in Lösung gebracht. Man versetzt sie in einem Scheidetrichter mit 1 g Citronensäure, 1 ml $FeCl_3$-Lösung (1 mg Fe/ml) und so viel Wasser, Salz- und Schwefelsäure, daß in einem Endvolumen von 70 ml 5 ml Salzsäure (D 1,19) und 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) enthalten sind. Nach dem Abkühlen mischt man mit 2 ml gesätt. Bromwasser, 10 ml 25%iger Kaliumrhodanidlösung und 5 ml 25%iger Zinn(II)-chloridlösung (in 12 m Salzsäure) und gibt 10 min später genau 25 ml Methylisobutylketon zu. Man schüttelt $1^1/_2$ min lang, extrahiert die organische Phase zuerst mit 35 ml 2%iger Oxalsäurelösung (in 1,2 m Salzsäure) und anschließend mit 35 ml 2,4 m Salzsäure je 1 min lang. Die sauren Waschlösungen werden jeweils verworfen. Nach 2 Std zentrifugiert man die Lösung 1 min und mißt die Absorption in 2 cm-Küvetten bei 500 nm gegen Methylisobutylketon. Die Methode hat einen Fehlerbereich von $\pm$ 4% oder 3 ppm. Sie ist auf reines Yttriumoxyd Y_2O_3 auch anwendbar. Jod, das in Mengen $>$ 1 mg stört, wird nach Zugabe von 0,4 g Eisen(III)-ammoniumsulfat, 2 ml 9 m Schwefelsäure und einigen Tropfen Salpetersäure durch Kochen entfernt. Mehr als 5 mg Te und V^V, mehr als 100 μg Pd^{II}, Rh^{III} und Pt^{IV} stören. Am empfindlichsten stört Re^{VII}, das schon bei Gegenwart von 100 μg große Abweichungen bedingt.

[1] Talanta (London) **4**, 61—66 (1960). General Electric Comp., Aircraft Nuclear Propulsion Dep. Evendale, Ohio (USA). — [2] Talanta (London) **4**, 101—103 (1960). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 577 (1954); vgl. diese Z. **144**, 146 (1955). — [4] Talanta (London) **4**, 104—107 (1960).

R. Hönigschmid-Grossich

Über die Bestimmung von etwa 40 Elementen in durch Zonenschmelze gereinigtem Aluminium mit Hilfe der Aktivierungsanalyse berichtet G. Chaudron[1]. Die im Reaktor bestrahlte Probe wird dabei nach Lösen und Zusatz von Trägern einem Trennungsgang unterworfen, bei dem zuerst etwa entsprechend dem klassischen qualitativen Gang die Verunreinigungen in Gruppen getrennt werden. In diesen Gruppen werden dann durch geeignete Reaktionen, meist Fällungen, die einzelnen Elemente radiochemisch rein und möglichst quantitativ isoliert; die Seltenen Erden müssen auf einem Ionenaustauscher (Dowex-50) durch fraktionierte Elution aufgetrennt werden. Einzelheiten wie Ausbeuten, untere Bestimmungsgrenze usw. werden, außer für die Seltenen Erden, nicht gegeben.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 502—509 (1960). Lab. Vitry du C.N.R.S.

K. H. Neeb

Die Abtrennung von Aluminium aus Plutonium-Aluminium-Legierungen gelingt nach F. J. Miner, R. P. Degrazio, C. R. Forrey jr. und T. C. Jones[1] mit Hilfe von Ionenaustauscherkolonnen. Im Eluat wird das Al colorimetrisch, gravimetrisch oder volumetrisch mit Oxin, Aluminon oder ÄDTA bestimmt. — Die gravimetrische und volumetrische Bestimmung sind genauer als die colorimetrische. Die volumetrische läßt sich am schnellsten ausführen. — *Arbeitsweise. Vorbereitung der Austauschersäule.* In ein Glasrohr (350×22 mm) füllt man über einen Glaswattepfropfen 25 cm hoch Dowex 1×4 (50—100 mesh, Cl^--Form) ein, das mehrmals mit 2 n Salzsäure gewaschen worden ist. Man schließt mit Glaswolle ab und wäscht mit 250 ml 8 n Salzsäure aus. Bis zu 4 g Plutonium können auf dieser Säule zurückgehalten werden; sie kann mit 0,4—1 n Salzsäure regeneriert werden. — Die Legierungsprobe wird in 2 ml 8 n Salzsäure und 2 ml konz. Salpetersäure gelöst. Nach Abklingen der heftigen Reaktion ist das Pu vollständig oxydiert. Die klare Lösung gibt man auf die Säule und eluiert mit 8 n Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. 60 ml Eluat werden aufgefangen und zur Bestimmung von Al benutzt. — *Gravimetrische Bestimmung.* Das Eluat wird mit Ammoniak gegen Bromphenolblau auf Blau neutralisiert. Man setzt dann verd. Salzsäure bis gerade zum Umschlag nach Gelb zu und fällt das Al mit Oxin nach[2a]. Jedoch wird in 8 n salzsaurer an Stelle von essigsaurer Lösung gearbeitet, und nach der Fällung wird zum Sieden erhitzt und 1 Std stehen gelassen. — Die *volumetrische Bestimmung mit Oxin* wird nach [2b] ausgeführt. Es wird hier kein Indicator verwendet. Zur Feststellung des Überschusses an $KBrO_3$ wird mit KJ-Stärke-Lösung getüpfelt. — *Volumetrische Bestimmung mit ÄDTA.* Man gibt zum Eluat 5 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung und 2 Tr. 0,1%ige Bromkresolgrün-Indicatorlösung und neutralisiert mit 12 n Natronlauge. Dann gibt man 5 ml Pufferlösung (108,9 g Natriumacetat und 2,3 ml Eisessig auf 1 l verdünnt) und 5 Tr. Xylenolorange (0,2 g in 100 ml Wasser) zu und titriert mit 0,02 m Zinkacetatlösung (enthält 2—3 Tr. 8 n Salzsäure zur Vermeidung der Hydrolyse) auf Purpur. Eine Blindprobe mit reinem Plutonium wird ebenso behandelt. Ein Erhitzen der Lösung[3] ist nicht notwendig, wenn man ÄDTA vor der Neutralisation zusetzt. Die Neutralisationswärme reicht dann für die vollständige Umsetzung aus. Auf keinen Fall darf die Lösung nach dem Neutralisieren abgekühlt und dann erst ÄDTA zugesetzt werden. Es wird dann nicht alles Al komplex gebunden. — Von den in Frage kommenden Elementen stört Nickel in Konzentration über 600 ppm. Die volumetrische Bestimmung wird dann *in Gegenwart von Ni* wie folgt modifiziert: *Oxinmethode.* Man gibt zum Eluat 0,2 g Natriumtartrat, neutralisiert gegen Phenolphthalein und setzt 30 ml Pufferlösung (26,5 g NH_4Cl + 7,5 ml konz. Ammoniak auf 1 l verdünnt) und 2 ml Dimethylglyoximlösung (1 g in 100 ml 1%iger Natronlauge) zu, wartet einige Minuten und beendet nach Zusatz von 3 ml Oxinlösung die Analyse wie üblich. Das Al kann in dieser Lösung nicht gravimetrisch bestimmt werden. — *ÄDTA-Methode.* Man gibt 0,2 g Natriumtartrat zum Eluat,

neutralisiert mit 12 n Natronlauge, gibt 2 ml Dimethylglyoximlösung zu und rührt 1 min. Nach 1 min Stehen wird filtriert und mit 1%iger Natronlauge nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden mit 15 ml 8 n Salzsäure und 5 ml ÄDTA versetzt und wie oben weiter behandelt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 214—220 (1960). Rocky Flats Plant, The Dow Chemical Comp., Denver, Colo. (USA). — [2] KOLTHOFF, I. M., u. E. B. SANDELL: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3. Aufl., Macmillan, New York 1952, a) S. 321, b) S. 607. — [3] FLASCHKA, H., A. J. BARNARD jr. u. W. C. BROAD: Chemist-Analyst **47**, 22 (1958); vgl. diese Z. **169**, 39 (1958). MARGOT ZIMMERMANN

Die Bestimmung von Zirkonium in Uranlegierungen, die Spaltelemente enthalten, führen R. P. LARSEN, L. E. ROSS und G. KESSER[1] spektralphotometrisch mit Alizarinrot S (Natriumalizarinsulfonat) durch. Die Methode vermag 0,01—1% Zr in 0,1 g Einwaage mit guter Genauigkeit zu erfassen, wegen der geringen Spezifität des Reagenses muß jedoch der photometrischen Bestimmung eine saubere Abtrennung des Zirkoniums von den Elementen U, Ce, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd vorangehen. Eine Prüfung verschiedener Trennverfahren mit Hilfe des radioaktiven Nuklids ^{95}Zr zeigte, daß die Fällung als Bariumfluorozirkonat eine ausreichend gute Trennung gibt, bei Anwesenheit eines 200fachen Uranüberschusses jedoch nicht mehr quantitativ ist. Dagegen liefert die Zirkoniummitfällung an Bariumfluorosilicat auch bei Tracermengen Zirkonium eine quantitative Trennung, die lediglich durch Rh gestört wird, wenn es in mehr als 50fachem Überschuß vorhanden ist. — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe wird in einem Quarzkolben mit Salz-Salpeter-Flußsäuregemisch nach dem Verfahren von R. P. LARSEN[2] gelöst, die Lösung wird verdünnt und ein aliquoter, etwa 70—300 μg Zr enthaltender Teil in ein Zentrifugenglas abpipettiert, auf 3 ml verdünnt und mit 15 n Ammoniak bis zur Ausfällung eines Uranatniederschlages neutralisiert. Den Niederschlag bringt man mit 16 n Salpetersäure wieder in Lösung, setzt dann noch 0,5 ml 16 n Salpetersäure, 1,0 ml 27 n Flußsäure und 4 Tr. 0,2 m Kieselfluorwasserstoffsäure zu, erhitzt 1 min auf 90 bis 100° C und fällt durch Zugabe von gesätt. $Ba(NO_3)_2$-Lösung und kräftiges Rühren. Man erhitzt noch 1 min, zentrifugiert den Niederschlag ab, überführt ihn mit etwas Wasser in einen Quarztiegel und raucht mit 1 ml 70%iger Perchlorsäure ab. Nach dem Austarieren auf 0,01 g gibt man 3 Tr. 3 n Flußsäure, 1ml Wasser und 2 ml 70%ige Perchlorsäure zu und raucht ab; dies wiederholt man noch zweimal nach Zusatz von je 1 ml Wasser. Dann setzt man so viel Perchlorsäure zu, daß der Tiegel 2,30 g Säure enthält (Kontrolle durch Wägung), verdünnt mit 5 ml Wasser, überführt mit Hilfe von 10—15 ml Wasser in einen 25 ml-Meßkolben, setzt 1,0 ml Reagenslösung (0,2% Alizarinrot S in 0,1 n Perchlorsäure) zu und füllt zur Marke auf. Nach 18 Std wird im Spektralphotometer bei 520 nm gemessen; die Intensität der Färbung ist mindestens eine Woche konstant.

[1] Talanta (London) **4**, 108—114 (1960). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 545 (1959); vgl. diese Z. **172**, 452 (1960). K. H. NEEB

Mit der aktivierungsanalytischen Bestimmung von Cu, Ga und Sb in Reinsilicium setzt H. AMANO[1] seine Arbeiten über analytische Methoden für die Bestimmung von Spurenbestandteilen in Metallen[2] fort. Zur Erreichung einer hohen Bestimmungsempfindlichkeit wird die Probe nach der Neutronenbestrahlung chemisch aufgetrennt, und die Aktivitäten der gesuchten Elemente werden nach entsprechenden Reinigungsoperationen unter einer β-Meßanordnung gemessen. Die Wirksamkeit der einzelnen Schritte des Trennungsganges wird mit Hilfe radioaktiver Nuklide geprüft. — *Arbeitsweise.* Die in einem Polyäthylenbeutel verpackte Siliciumprobe wird zusammen mit jeweils 0,5 μg Cu, 1 μg Ga und Sb (als Aktivierungsstandards) 18 Std im Reaktor bei einem Fluß von $2 \cdot 10^{11}$ n $\cdot$ cm$^{-2} \cdot$ sec^{-1}

bestrahlt. Nach einer „Abkühlungszeit" von 16 Std (zum Abklingen störender kurzlebiger Nuklide, insbesondere ^{32}Si) raucht man die bestrahlte Probe in einem Pt-Tiegel mehrmals mit Flußsäure-Salpetersäure ab und nimmt den Rückstand in 5 ml 1 n Salpetersäure auf. Bei diesem Löseprozeß verbleiben, wie die Vorversuche mit radioaktiven Tracern zeigten, mehr als 99,9% der interessierenden Elemente im Rückstand. Der Rückstandslösung werden nun jeweils 1 mg Ag^+ und Ga^{3+} sowie 3,5 ml 0,02 m $MnSO_4$-Lösung zugesetzt und dann durch Zugabe von 1,5 ml 0,02 m $KMnO_4$-Lösung und Aufkochen eine MnO_2-Fällung vorgenommen. Sb geht hierbei quantitativ in den Niederschlag, während Ga und Cu vollständig im Filtrat verbleiben, das zuerst durch eine AgCl-Fällung von einem Teil der störenden Fremdaktivitäten gereinigt wird. Die Lösung dampft man zur Trockne, nimmt mit 8 ml 8 n Salzsäure auf und extrahiert nach Zusatz von 1 ml gesätt. SO_2-Lösung Ga^{3+} durch zweimaliges Ausschütteln mit jeweils 5 ml Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden auf einem Schälchen zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird gemessen. Die wäßrige Phase wird nach Verkochen der Ätherreste mit Ammoniak auf p_H 1,5 eingestellt und Cu an dem durch Zusatz von 5 ml 5%iger NH_4J-Lösung und 3 ml 3%iger Methylviolettlösung gebildeten Niederschlag mitgefällt, der nach Filtration und Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther ausgemessen wird. Der das Sb enthaltende MnO_2-Niederschlag wird in Salzsäure + Wasserstoffperoxyd gelöst, zur Trockne gedampft und mit 5 ml 6 n Salzsäure aufgenommen. Man stellt die Lösung mit Ammoniak auf p_H 7 ein, fällt Sb an Methylviolett-Ammoniumjodid und mißt die Aktivität des Niederschlages wie bei Cu beschrieben. Die Aktivierungsstandards werden dem Trennungsgang entsprechend aufgearbeitet und gemessen. Die Prüfung der radiochemischen Reinheit der Meßpräparate erfolgt durch Abfallmessungen, die Identifizierung durch Aufnahme der γ-Photopeaks mit einem Scintillations-Spektrometer. In zwei Siliciumproben werden auf diese Weise 0,020 bzw. 0,016 ppm Cu, 0,004 bzw. 0,012 ppm Ga und 0,203 bzw. 0,230 ppm Sb bestimmt.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **12**, 16—23 (1960). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. — [2] Amano, H.: VI. Mitteilung, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **11**, 458 (1959); vgl. diese Z. **177**, 310 (1960). K. H. Neeb

Über die spektralphotometrische Bestimmung von Spurengehalten an Wolfram, Molybdän und Vanadium in Metallen nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln berichtet H. Amano[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2]. Unter Verwendung von ^{185}W wird die Wirksamkeit verschiedener Extraktionen getestet, wobei festgestellt wird, daß durch Xanthatextraktion in $CHCl_3$ Wolfram nicht in die organische Phase übergeht, während mit Oxin in $CHCl_3$ im p_H-Bereich 3,4—4,0 99,9% W extrahiert werden. Im Gegensatz zu Wolfram können Mo und V mit Xanthat-$CHCl_3$ vollständig extrahiert werden. Die die Bestimmung störenden Elemente Fe, Ni, Sn, Cu, Mn und Co können durch Elektrolyse an einer Hg-Kathode, Zr und Ti durch Hydroxydfällung abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende *Stahlprobe* (1—3 g) löst man in 20 ml 4 n Schwefelsäure unter Zusatz von H_2O_2 und elektrolysiert nach Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung an einer Hg-Kathode so lange, bis mit NH_4SCN keine Fe-Färbung mehr auftritt. Die Lösung wird dann alkalisch gemacht, der entstehende Niederschlag abfiltriert, das Filtrat und die Waschwässer werden nach Zusatz von 5 ml Schwefelsäure bis zum Rauchen eingeengt und dann auf genau 50 ml mit Wasser verdünnt. 5 ml dieser Lösung werden im Scheidetrichter mit 4 ml 0,5%iger Kaliumxanthatlösung versetzt, mit Acetatpuffer auf p_H 5,4 eingestellt, worauf mit 5 ml Chloroform Mo und V extrahiert wird. Die Extinktion der organischen Phase mißt man zur Mo-Bestimmung bei 510 nm, zur V-Bestimmung bei 375 nm. Der p_H-Wert der wäßrigen Phase wird dann auf 3,4 eingestellt und W mit 5 ml einer 2%igen Lösung von Oxin in Chloroform

extrahiert. Die Extraktion wird 2mal wiederholt, die vereinigten Extrakte werden in einem Meßkolben mit Chloroform zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion der Lösung wird bei 400 nm gemessen. Die Eichkurven gehorchen im Bereich 0—150 μg W, 0—120 μg Mo und 0—70 μg V dem Beerschen Gesetz. Die angegebenen Ergebnisse der Bestimmungen von jeweils 40—100 μg W, Mo und V in Anwesenheit von 3 g Fe zeigen eine gute Reproduzierbarkeit.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **12**, 24—34 (1960). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. — [2] Amano, H.: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **12**, 16 (1960); vgl. das vorstehende Ref. K. H. Neeb

Für eine photometrische Bestimmung von Eisen in Babbitmetall (Lagermetall) auf Zinnbasis verwenden N. Tajima und M. Kurobe[1] *Methylisobutylketon* als Extraktionsmittel. — *Arbeitsweise.* 1 g Probegut wird in einem Salzsäure-Salpetersäuregemisch gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml davon werden auf 6 n-Salzsäurekonzentration gebracht und zur Reduktion des Eisens mit $Na_2S_2O_3$-Lösung versetzt. Das Zinn wird dann von Fe^{2+} durch Extraktion mit Methylisobutylketon getrennt. Der wäßrigen Schicht wird H_2O_2 zugesetzt; man kocht zur Zerstörung überschüssigen Thiosulfats, läßt abkühlen und extrahiert Fe^{3+} aus dieser Lösung mit 25 ml Methylisobutylketon. Die organische Phase wird dann mit Ammoniumthiocyanatlösung geschüttelt, die Farbe des Eisenkomplexes wird bei 490 nm photometriert.

[1] Jap. Analyst **9**, 399—402 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyoda Automatic Loom Works, Ltd. (Japan). S. Eckhard

Eine maßanalytische Schnellbestimmung von Zinn in Blei-Zinn-Lötmetall gibt H. Nechamkin[1] an. Bei Lötzinn, das nur Zinn und Blei enthält, genügt es, die Probe ohne weitere Reduktion einfach in sauerstofffreier Atmosphäre zu lösen. — *Arbeitsvorschrift.* Das zerkleinerte Lötzinn wird mit einem Magneten von etwa anhaftendem Eisen befreit. 0,3—0,5 g werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit Rückflußkühler mit 50 ml konz. Salzsäure und einem etwa 6 mm großen Stück Calciumcarbonat erhitzt, bis sich die Probe nach 15 min aufgelöst hat, wobei nach jeweils 5 min ein neues Stück Calciumcarbonat zugegeben wird. Nach Zugabe von 2 weiteren Stücken Calciumcarbonat und 30 ml Wasser wird rasch gekühlt und anschließend mit 0,1 n Jodlösung (Stärke als Indicator) titriert. Während des Abkühlens und während der Titration soll immer Calciumcarbonat anwesend sein. Die Methode versagt, wenn wesentliche Mengen Antimon oder Kupfer vorhanden sind.

[1] Chemist-Analyst **49**, 20 (1960). Pratt Inst., Brooklyn, New York (USA).
R. Ellmer

Die Fällung von Bleisulfat aus homogener Lösung führen F. Burriel-Martí und M. T. Gárate[1] mit *Amidosulfonsäure* aus. Die Probe wird nach dem Lösen in Salpetersäure und Flußsäure mit Alkohol und Amidosulfonsäure versetzt. Einerseits hydrolysiert diese Verbindung in der Wärme zu NH_4HSO_4, andererseits reagiert sie mit salpetriger Säure, entstanden durch Reduktion der Salpetersäure, zu Schwefelsäure. Die ausfallenden Kristalle von $PbSO_4$ sind wesentlich größer als bei der üblichen Fällung. Das Verfahren wird bei der *Analyse von Bleilegierungen* mit *Zinn* und *Antimon*, wie *Lagermetallen*, *Bronzen*, *Letternmetall* und ähnlichen verwendet. — *Ausführung.* Man löst etwa 2 g der Probe bei 80—100° C mit 5—15 ml Salpetersäure (D 1,33), 15 ml Flußsäure (D 1,112) und 5—15 ml Wasser. Wenn die Auflösung nach 5—10 min beendet ist, verdünnt man je nach dem Bleigehalt der Einwaage auf 100 oder 1000 ml, versetzt einen aliquoten Teil mit 1 g Amidosulfonsäure und 10 ml Äthanol je 100 ml Lösung und erhitzt 2 Std auf 70—90° C.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 495—501 (1960). C.S.I.C. Lab. Centr. de la R.E.N.F.E., Madrid (Spanien). G. Denk

Mit der photometrischen Bestimmung von Zirkonium in Titan und Titanlegierungen mit Brenzcatechinviolett befassen sich Ju. A. Černichov, B. M. Dobkina und E. I. Petrova[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2]. Verff. stellen fest, daß das Absorptionsmaximum des Zr-Brenzcatechinviolettkomplexes bei kleinen Zirkoniumkonzentrationen (0,2 bis 1 μg Zr/ml) bei 550 nm liegt (gegen 620 nm in konzentrierteren Lösungen[2]). Die Zr-Bestimmung in salzsaurer Lösung[2] wird nicht gestört, wenn die zu untersuchende Legierung bis zu 5% Mo, Al oder Nb enthält. Sind jedoch mehr als 100 μg Nb in der zu colorimetrierenden Lösung vorhanden, muß der Störeinfluß durch Zugabe der gleichen Niobmenge zur Blindlösung kompensiert werden. Vor dem Colorimetrieren (Empfindlichkeit 0,003%) trennt man das Zirkonium als Hydroxyd aus ammoniakalischer Lösung, in der sich Titan als Peroxyd befindet, ab, indem man Aluminiumhydroxyd (8 mg Al für μg-Mengen an Zr) als Kollektor verwendet und eine zweite Umfällung durchführt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 529—531 (1960) [Russisch]. — [2] Černichov, Ju. A., V. F. Lukjanov u. E. M. Knjazeva: Ž. anal. Chim. **14**, 207 (1959) [Russisch]; vgl. diese Z. **175**, 155 (1960). O. Gautsch

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Hafnium in Zirkonium beschreibt V. A. Korneev[1]. Der Hafniumgehalt (Hundertstel Prozente bis 100%) kann auf Grund von schrittweise geschwächt aufgenommenen Spektren nach der bekannten Methode von homologen Paaren bestimmt werden, wobei das Photometrieren der Schwärzung visuell oder photoelektrisch vorgenommen wird. Der mittlere arithmetische Fehler der Einzelmessung beträgt rund 15%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 561—562 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Eine amperometrische Methode zur Wismutbestimmung mit ÄDTA in leichtschmelzenden Legierungen beschreiben Ju. I. Usatenko und M. A. Vitkina[1] in Anlehnung an das früher veröffentlichte Verfahren zur Eisenbestimmung[2]. Die Bi-Bestimmung wird durch Cd nicht gestört. Sn fällt mit Salpetersäure als Metazinnsäure, Pb wird als Sulfat gefällt. — *Ausführung.* Man löst 0,5—0,6 g Probe in 5—6 ml Salpetersäure (1:1) unter Erhitzen, fügt tropfenweise 4—5 ml 0,5 m Schwefelsäure zu und raucht ab. Man versetzt dann mit 6—7 ml Salpetersäure (1:1), kocht 1—2 min, verdünnt auf das 3fache Volumen mit Wasser und kocht 3—4 min. Nach dem Abkühlen füllt man einen 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. 25 ml dieser Lösung versetzt man mit 3 g Kaliumnitrat, verdünnt auf etwa 50 ml mit heißem Wasser und titriert unter Anwendung einer rotierenden Platinmikroelektrode sowie einer gesätt. Kalomelelektrode bei einer angelegten Spannung von + 0,9 V mit 0,05 m ÄDTA-Lösung. Die bei der Untersuchung von Woodscher und Rosescher Legierung erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den gravimetrisch gefundenen Bi-Werten sehr gut überein.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 542—543 (1960) [Russisch]. Chem. technolog. Inst., Dnjepropetrovsk (UdSSR). — [2] Usatenko, Ju. I., u. M. A. Vitkina: Zavodskaja Laborat. **24**, 1058 (1958); vgl. diese Z. **168**, 208 (1959). O. Gautsch

Mit der Analyse von Legierungen auf Bi-Sb-Te-Se-Basis befaßt sich J. F. Reed[1]. Selen und Tellur werden mit SO_2 bei unterschiedlichen Säurestufen abgetrennt und als freie Elemente gewogen; Wismut wird mit Thioharnstoff als Indicator komplexometrisch, Antimon mit $KMnO_4$-Lösung potentiometrisch titriert. — *Arbeitsweise. Selen.* 0,5 g Probegut werden in 10 ml Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingeengt, mit 100 ml konz. Salzsäure aufgenommen und mit 25 ml einer gesätt. Lösung von SO_2 in Wasser versetzt. Man schüttelt, läßt dann 3 Std bei Raumtemperatur stehen, filtriert durch einen gewogenen Sintertiegel, wäscht dabei das

Becherglas einmal mit konz. Salzsäure, spült mit 2 n Salzsäure über und wäscht den Tiegel mit Methanol. Man trocknet 1 Std bei 105° C und wägt nach dem Abkühlen das elementare Selen. — *Tellur.* Das Filtrat der Selenbestimmung wird mit 2 g Weinsäure versetzt und mit Wasser auf 3 n Salzsäurekonzentration gebracht. Man fügt dann 10 ml 15%ige Hydrazinhydrochloridlösung und weitere 25 ml schweflige Säure zu, kocht 1 oder 2 min, filtriert in einen Sintertiegel, wäscht mit 0,2 n Salzsäure und schließlich mit Wasser, trocknet im Exsiccator bei 20 mm Druck oder weniger bei Raumtemperatur über wasserfreiem Calciumsulfat 2 Std lang und wägt als Te. Das Filtrat der Tellurbestimmung wird für die beiden restlichen Bestimmungen in 2 gleiche Teile A und B geteilt. — *Antimon.* Man verdünnt A auf eine 1 n Salzsäurekonzentration, fällt Sb und Bi mit Schwefelwasserstoff, läßt absitzen und filtriert durch ein Papierfilter, wäscht mit 1,1 n H_2S-gesätt. Schwefelsäure, gibt Filter und Niederschlag in das benutzte Becherglas zurück, fügt 20 ml Schwefelsäure und genügend Salpetersäure zur Zerstörung der organischen Substanz zu, läßt die Schwefelsäure bis zur Entfernung überschüssiger Salpetersäure rauchen, verdünnt mit 2 Teilen Wasser und fügt 20 ml gesätt. SO_2-Lösung zu. Man läßt lebhaft kochen, bis alles SO_2 vertrieben und das Volumen auf die Hälfte zurückgegangen ist, verdünnt auf 200 ml und fügt 20 ml Salzsäure zu. Dann titriert man das Antimon potentiometrisch mit 0,01 n bzw. 0,05 n $KMnO_4$-Lösung. — *Wismut.* Lösung B wird zur Trockne eingeengt, in möglichst wenig 1 n Salpetersäure (gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Weinsäure) aufgenommen, auf 50 ml verdünnt und mit 1 g Thioharnstoff versetzt. Mit Ammoniak wird ein p_H von $2{,}4 \pm 0{,}1$ eingestellt und mit ÄDTA auf das Verschwinden der gelben Farbe des Wismut-Thioharnstoffkomplexes titriert, wobei 1 ml der 0,01 m ÄDTA-Lösung 2,09 mg Bi entspricht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 662—664 (1960). Techn. Dpt., Westinghouse Research Labs., Pittsburgh 35, Pa. (USA). S. Eckhard

Die Aluminiumbestimmung in Tellur gründen N. P. Strel'nikova und V. N. Pavlova[1] auf die Tatsache, daß das Tellur am Austauscher EDE-10 p (in der Cl-Form) aus 6 m salzsaurer Lösung quantitativ aufgenommen wird, während Aluminium (außerdem Cu und Fe) in das Filtrat gehen. Das Tellur kann anschließend mit verd. Salzsäure ausgewaschen werden. Das Aluminium wird colorimetrisch mit Aluminon bei p_H 5,5 bestimmt. — *Ausführung.* Man löst 0,2 g der Tellurprobe in 10 ml Salpetersäure (1:1), verdampft auf ein kleines Volumen, nimmt mit Salzsäure (1:1) auf, bringt zur Trockne und wiederholt dies 2—3 mal. Den Salzrückstand löst man in 30—40 ml 6 n Salzsäure und gibt die Lösung auf die mit 100 ml 6 n Salzsäure gewaschene Anionitsäule auf. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingeengt und dann im 50 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Eine Abnahme von 10 ml dieser Lösung neutralisiert man mit Ammoniak gegen Phenolphthalein, entfärbt gerade mit 0,5 n Salzsäure und säuert mit 1,3 ml 1 n Salzsäure an. Dann fügt man noch 1 ml 1 n Salzsäure, 1 ml 0,5%ige Ascorbinsäurelösung und 5 ml 0,1%ige Aluminonlösung zu, füllt mit Acetatpuffer p_H 5,5 zur 50 ml-Marke auf und photometriert nach 20 min unter Verwendung von Grünfilter.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 425—426 (1960) [Russisch]. Metallurg. Kombinat, Norilj (UdSSR). O. Gautsch

Die spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer, Zink, Kobalt und Eisen in hochreinem Chrom beschreiben T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase[1]. Die Probe wird in Salzsäure gelöst, das Chrom an Luft zu Cr^{3+} oxydiert, und zur vollständigen Lösung wird noch Kaliumchlorat zugegeben. Die Lösung wird in 2 Teilen auf 2 Kunstharz-Anionenaustauschersäulen gegeben. Aus der einen Säule wird das

Kupfer mit 35 ml 2,5 n Salzsäure und Zink mit 60 ml 1 n Salpetersäure, aus der anderen Kobalt mit 35 ml 4 n Salzsäure und Eisen mit 40 ml 0,5 n Salzsäure ausgewaschen. Die Benutzung zweier Säulen erfolgte wegen der ungenügenden Trennung des Kupfers vom Kobalt bzw. Eisen. Die photometrische Endbestimmung wurde mit Neocuproin, Dithizon, Nitroso-R-Salz und o-Phenanthrolin ausgeführt. Verunreinigungen in Thoriumnitrat wurden in ähnlicher Weise bestimmt.

[1] Jap. Analyst **9**, 439—443 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Res. Inst. for Metals (Japan). S. Eckhard

Zur Messung dünner Chrom-, Zinn- und Kupfer-Oberflächenschichten auf anderen Metallen ziehen G. B. Cook, C. E. Mellish und J. A. Payne[1] die durch radioaktive Quellen erzeugte Röntgenfluorescenzstrahlung heran. Das Auflösungsvermögen der als Detektoren benutzten Proportional- und Scintillationszähler läßt diese Messungen zu, wenn sich die Ordnungszahlen des Oberflächenmetalls und des Basismetalls um mindestens zwei Einheiten unterscheiden. Zur Messung der Dicke von Sn-Plattierungen auf Eisen wurde eine 100 μc ^{241}Am-Quelle (Halbwertszeit 470 a, γ-Energie 60 keV) benutzt. Für dickere Schichten (0,01—0,05 mm) wird die Messung der Sn-K-Strahlung mit einem Scintillationszähler empfohlen, während sich für dünnere Schichten (0,002—0,01 mm) die Messung der Sn-L-Strahlung besser eignet. Auch die Messung der Absorption der Fe-K-Strahlung des Basismetalls kann für die Bestimmung größerer Dicken herangezogen werden. Die Bestimmung der Dicke von Kupferplattierungen läßt sich bei Schichten von $< 0{,}02$ mm durch Verwendung von ^{241}Am- oder ^{181}W-Quellen durchführen; oberhalb 0,02 mm sind keine genauen Messungen mehr möglich.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 590—593 (1960). Atomic Energy Res. Establ. Harwell (England). K. H. Neeb

Kobaltspuren in hochreinem Nickelmetall erfaßt C. L. Luke[1] durch *Anfärbung mit Nitroso-R-Salz.* Die Empfindlichkeit des Verfahrens wird verbessert, wenn das Nickel zunächst als Hexamminperchlorat abgetrennt wird[2]. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Probegut werden in 5 ml Salpetersäure (1 + 1) unter vorsichtigem Erhitzen gelöst. Man kocht dann kurz zur Vertreibung nitroser Gase, fügt 15 ml Wasser und 5 ml 10%ige Citronensäurelösung zu und erhitzt wieder gerade bis zum Sieden, nimmt von der Platte, fügt 2 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, schüttelt um, gibt 20 ml Ammoniak und nach 30 sec 10 ml Perchlorsäure (1 + 2) zu, kühlt in kaltem Wasser auf 20—25° C und saugt durch einen Büchner-Trichter (2 Filter-Papiere Whatman Nr. 42, 5,5 cm ⌀) ab. Die Innenwände des Glases werden mit 10 ml Waschflüssigkeit von 20—25° C (100 ml Wasser, 100 ml Ammoniak, 15 ml 70%ige Perchlorsäure) gespült. Mit dieser Menge Waschflüssigkeit wird dann die Fällung auf einmal vollständig gewaschen. Die Fällung wird verworfen, dem Filtrat fügt man 2—3 kleine Siliciumcarbidkristalle zu, engt es auf 25 ml ein, kühlt in kaltem Wasser und gibt 3 g NaOH-Pastillen und 2 Tr. Flußsäure zu. Man läßt sieden, bis die Lösung nicht mehr nach Ammoniak riecht, engt dann auf 15 ml ein, fügt 10 ml Wasser zu, neutralisiert sorgfältig mit Salpetersäure und Natronlauge gegen Kongopapier, fügt 5 ml Natriumacetat-Pufferlösung nach[3] und 2 ml 1%ige Nitroso-R-Salzlösung zu, erhitzt bis fast zum Sieden, hält 1 min lang nahe beim Siedepunkt, fügt 5 ml Salpetersäure (1 + 2) zu und läßt kurz sieden. Dann kühlt man im Wasserbad auf 25° C, füllt in einem Meßkolben auf 50 ml auf und photometriert sofort in 1 cm-Küvetten bei 515 nm gegen dest. Wasser. Wird die Lösung im Meßkolben trüb, so filtriert man nach 3—4 min durch ein trockenes Filter (Whatman Nr. 42) und wiederholt gegebenenfalls die Extinktionsmessung.

Zweckmäßig wird eine Blindprobe mitgeführt, für die man aber nur 5 ml Perchlorsäure (statt 10 ml) anwendet. Die beschriebene Arbeitsweise eignet sich zur Bestimmung von 0,001—0,02% Co, kann jedoch durch Vergrößerung der Einwaage und der Küvettenschichtdicke auf 0,0001% Co ausgedehnt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 836—837 (1960). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). — [2] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **30**, 359 (1958); vgl. diese Z. **165**, 302 (1959). — [3] Am. Soc. Testing Materials, Philadelphia, Pa., ASTM Methods of Chemical Analysis of Metals, p. 245, 1956. S. Eckhard

Über die Bestimmung von Cadmiumbeimengungen in Nickel und Kobalt durch Ionenaustausch berichten V. N. Pavlova und N. P. Strelnikova[1]. Mikrogramm-Mengen von Cadmium werden am Anionit EDE-10 p (in der Cl-Form) aus 2 n salzsaurer Lösung zurückgehalten, während Kobalt, Nickel, Kupfer und Eisen in Lösung bleiben. Das in einer 25 ml-Säule an 5 g Austauscher aufgefangene Cadmium wird mit Wasser (100 ml) eluiert und colorimetrisch mit Dithizon in alkalischer Lösung bestimmt. Gleichzeitig mit Cadmium werden auch Zink und Blei desorbiert. Bis zu 25 μg Zn stören die colorimetrische Cadmiumbestimmung nicht; sind größere Mengen anwesend, muß Cd durch Dithizonextraktion aus alkalischer Lösung und Reextraktion mit 2%iger Weinsäurelösung von Zink getrennt werden. Die störende Wirkung von Blei wird durch 2 ml 25%ige Seignettesalzlösung/200 μg Pb behoben. — *Ausführung.* 1 g Nickel- oder Kobaltmetall löst man in Salpetersäure (3:2), dampft zur Trockne ein, versetzt mit 5—10 ml Salzsäure (1:1) und dampft wieder zur Trokkene ein (insgesamt 3mal). Dann wird der Rückstand in 20—30 ml 2 n Salzsäure gelöst, durch die Austauscherkolonne geschickt und mit 100 ml 2 n Salzsäure nachgewaschen. Cadmium eluiert man mit 100 ml Wasser in einen Meßkolben (1 ml/min). Ein aliquoter Teil (1—5 μg Cd) wird auf 25 ml mit Wasser verdünnt, dann mit 2 ml 25%iger Seignettesalzlösung, 0,25 ml 20%iger Hydroxylaminlösung, 10 ml 0,05%iger KCN-Lösung in 40%iger Natronlauge und 5 ml 0,003%iger Dithizonlösung in Chloroform versetzt und 1 min geschüttelt. Das Cd-Dithizonat filtriert man in einen trockenen 25 ml-Meßkolben und wiederholt die Extraktion mit 5 ml Dithizonlösung. Alle Cd-Dithizonatextrakte werden im Meßkolben vereint, bis zur Marke mit Chloroform aufgefüllt und mit einem grünen Filter, gleichzeitig mit einer Blindprobe, photocolorimetriert.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 536—537 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Eisen, Stahl. *Die Analyse elektrolytisch isolierter Stahlgefügebestandteile* führten H. Hughes und L. Gwilliam[1] röntgenfluorescenzspektrometrisch durch. 0,1 g Probegut wurde mit 0,3 g geschmolzenem Borax und 0,8 g Soda bei ungefähr 1100° C aufgeschlossen und die Schmelze in 25 ml Salpetersäure (D 1,20) unter Erwärmen gelöst; diese Lösung wurde im Röntgenspektrometer bei 40 kV und 24 Milliamp. untersucht. Für die bisher erfaßten Elemente *Fe, Co, Ni, Cr, V, Mo* und *Ti* wurden einzeln Vergleichslösungen hergestellt und ausgezählt, die hinsichtlich der durch den Aufschluß eingebrachten Begleitelemente Na, B, O und N die gleiche Konzentration aufwiesen. Bei der Aufstellung der Eichkurven wurde auf eine Untergrundkorrektur verzichtet und direkt die Zahl der Impulse/sec gegen die Konzentration aufgetragen. Als Anwendungsbeispiel wird die Analyse von *aus Cr-Mo-V-Stählen isolierten Carbiden* und einer χ-Phase im System Fe-Cr-Ni-Ti gebracht. Bei Durchführung der Analyse mit nur 0,05 g Einwaage im halben Lösungsvolumen wird die Zuverlässigkeit des Verfahrens schlechter.

[1] Metallurgia (Manchester) **61**, 231—234 (1960). United Steel Comp. Ltd. (England). S. Eckhard

Wasserstoff im Stahl bestimmen K. Abresch, W. Dobner und H. Lemm[1] nach einem *Trägergasverfahren*, dessen Prinzip in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist. Mit Argon wird das aus einer erhitzten Stahlprobe freiwerdende Gasgemisch durch eine Palladiumspirale geführt. Der infolge seiner hohen Durchtrittsgeschwindigkeit durch erhitztes Palladium abgetrennte Wasserstoff wird mit Quecksilberdampfstrahlpumpe, Ölpumpe und Toeplerpumpe über Quecksilber in einer Meßbürette gesammelt. Die Ölpumpe erzeugt das für die Quecksilberdampfstrahlpumpe erforderliche Vorvakuum und dient zum Betreiben der Toeplerpumpe. Zum Schutze der Palladiumspirale ist eine mit Aceton und Trockeneis beschickte Ausfrierfalle angebracht. Der Druck im Diffusionsteil wird mit dem McLeod-Manometer gemessen. Die Schwierigkeit, eine Palladiummembran hochvakuumdicht so an einen anderen Werkstoff zu befestigen, daß sie den durch die Druckdifferenz und unter-

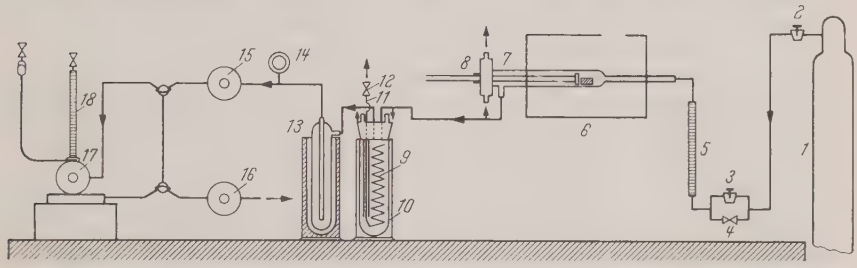


Abb. 1. Einrichtung für die Wasserstoffbestimmung im Stahl nach Abresch, Dobner und Lemm. *1* Argonflasche; *2* u. *3* Dosierventile; *4* Membranventil; *5* Strömungsmesser; *6* Silitstab- oder Kanthal-Ofen; *7* Quarzrohr; *8* Messingverschluß; *9* Palladiumspirale; *10* Evakuiertes Auffanggefäß für den ausdiffundierten Wasserstoff; *11* u. *12* Ausgangsleitung mit Absperrhahn für das wasserstofffreie Trägergas; *13* Ausfrierfalle; *14* McLeod-Druckmesser; *15* Quecksilber-Dampfstrahlpumpe; *16* Ölpumpe; *17* Toeplerpumpe; *18* Meßbürette für den diffundierten Wasserstoff

schiedliche Ausdehnungskoeffizienten bedingten mechanischen Spannungen standhält, beseitigen die Verff. durch den Einsatz einer Spirale aus dünnwandigem Palladiumrohr. Da nur Wasserstoff durch Palladium diffundiert, muß jede vorher erfolgte Umsetzung des Wasserstoffs zu Verbindungen Fehler hervorrufen, etwa wenn ein Teil des Wasserstoffs aus der Probe in Form von Methan entweicht oder wenn er vor seiner Isolierung durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Verbindungen zu Wasser oxydiert wird. Verff. behandeln die möglichen Reaktionen thermodynamisch und kommen zu dem Ergebnis, daß für die Stahlanalyse Wasserstoffverluste praktisch kaum zu befürchten sind. Vor dem Ofen eingesetzter und mit dem Trägergas durch das Gerät gespülter Wasserstoff wurde im Mittel zu 99,5% wiedergefunden. Für die Wasserstoffbestimmung wurden zwei verschiedene Temperaturen angewandt. Der diffundierbare Wasserstoffanteil wurde bei Temperaturen bis 1200° C entgast, der Gesamtwasserstoff aus einer im Hochfrequenzofen geschmolzenen Probe bestimmt.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **31**, 351—354 (1960). Chem. Hauptlab., August Thyssen-Hütte AG, Duisburg-Hamborn. S. Eckhard

Über die quantitative Bestimmung von Kupfer und Nickel im Stahl mit o-Aminobenzaldehyd-äthylendiimin berichtet M. Mashima[1]. *Kupfer* kann entweder aus ammoniakalischer Lösung, die nur wenig Ammoniumsalze enthält, oder aus einer tartrathaltigen NaOH-alkalischen Lösung durch eine 0,01%ige Lösung des Reagenses in Benzol extrahiert werden. Die Absorption der organischen Phase wird bei 416 nm gemessen. Die Anwesenheit von Ni kann rechnerisch korrigiert

werden. Kupfer kann auch gravimetrisch durch Fällung mit dem Reagens aus tartrathaltiger NaOH-alkalischer Lösung bestimmt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, verglüht und als Kupfer(II)-oxyd zur Auswaage gebracht. Zur *Nickelbestimmung* wird der tartrathaltigen NaOH-alkalischen Lösung eine 0,1%ige alkoholische Lösung des Reagenses zugesetzt und der entstehende Niederschlag mit Benzol extrahiert. Die Absorption wird bei 486 nm gemessen. Die Störung durch Kupfer wird rechnerisch eliminiert.

[1] Jap. Analyst **9**, 272—275 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Niigata Univ. (Japan). H. Zimmer

M. Ihida[1] behandelt die *spektrographische Bestimmung von säurelöslichem Aluminium in Stahl.* Hierzu wird 1 g Drehspäne der Stahlprobe in 20 ml einer 1 + 1 verdünnten Salpetersäure gelöst. Nach Zugabe von 1,3 g KNO_3 wird die Lösung auf etwa 10 ml eingeengt, einige Minuten abgekühlt, auf genau 10 ml verdünnt und dann durch ein Papierfilter filtriert. Einige wenige Tropfen des Filtrats werden in die Bohrung einer Graphit-Trägerelektrode gebracht und mit einer Kupfergegenelektrode im intermittierenden Wechselstrombogen von 6 Amp, 220 Volt verdampft und angeregt. Als Analysenlinienpaar dient Fe I 3977,7/Al I 3961,5. Sehr interessant sind Beobachtungen über die Beeinflussung der Analysenergebnisse durch die Eigenschaften der Graphitelektrode, die es notwendig machen, einen Vorrat weichen Elektrodenmaterials für Serienanalysen vorzubereiten. In einer Reihe von Spektren ist deutlich zu erkennen, daß die Intensität der Aluminiumlinien mit steigender Härte der Graphitsorte abnimmt, und sich gleichzeitig das Intensitätsverhältnis der Al- zu den Fe-Linien ändert.

[1] Jap. Analyst **9**, 209—213 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Nippon Steel Tube Co., Ltd. (Japan). J. van Calker

Eine absorptiometrische Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte in Eisen und Stahl mit Hilfe von Alizaringelb R als Indicator führt K. Mukaewaki[1] durch. — *Ausführung.* Die durch 2 Doppelwege-Hähne modifizierte Bürette einer gasvolumetrischen Kohlenstoff-Bestimmungsapparatur wird mit einer Lösung von 40 ml Wasser, 10 ml 0,01 n Natronlauge und 6,5 ml 0,006%iger Alizaringelb R-Lösung gefüllt und mit der Absorptionsvorlage verbunden. Vor die Apparatur wird eine Schwefel-Absorptionseinrichtung geschaltet. Die Probe wird in einen Verbrennungstiegel eingewogen, 1 g Zinn als Zuschlag zugegeben und in den Hochfrequenz-Verbrennungsofen eingesetzt. Die gesamte Apparatur mit Ofen wird 1 min lang mit 600—800 ml gereinigtem Sauerstoff/min durchgespült, dann die Heizung eingeschaltet und nach etwa 1 min der Verbindungshahn zum Apparat geöffnet. Der Sauerstoffstrom soll etwa 60 ml/min betragen und 8 min durchgeleitet werden. Etwa 1—2 min nach Öffnen des Verbindungshahnes wird die Heizung ausgeschaltet. Die vom Kohlendioxyd durchspülte Absorptionslösung wird anschließend in einem Photometer bei etwa 500 nm (Filter S 50) gegen einen Teil der frischen Absorptionslösung gemessen. Aus der Differenz ergibt sich der Kohlenstoffgehalt, den man einer Einmeßkurve entnimmt, die durch Verbrennung von Stählen mit bekannten Kohlenstoffgehalten unter den gleichen Bedingungen aufgestellt wird. Für eine Bestimmung werden etwa 12 min benötigt. Die Beleganalysen mit Standardproben (C-Gehalte von 0,009—0,8%) zeigten gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

[1] Jap. Analyst **9**, 427—432 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Tokushu Steel Tube Co. Ltd. (Japan). H. Pohl

Zur Bestimmung von Tantal in rostfreiem Stahl beschreibt K. Mukaewaki[1] ein photometrisches *Pyrogallolverfahren.* — *Arbeitsweise.* 2 g (5 g) Probegut werden in 30 ml Salpeter-Salzsäuregemisch (1 + 1) gelöst. Man fügt 40 ml (60 ml) 60%ige

Perchlorsäure zu, erhitzt zum Kochen, bedeckt mit einem Uhrglas und erhitzt weiter, bis die Perchlorsäuredämpfe auf dem Uhrglas kondensiert sind und alles Chrom in Chromsäure übergeführt ist. Nach dem Abkühlen werden 200 ml Wasser, 10 ml Salzsäure (1 + 1), 5 g wasserfreies Natriumsulfit und etwas aschefreier Filterbrei zugefügt. Zur vollständigen Hydrolyse des Tantals usw. läßt man ungefähr 5 min kochen und anschließend wenigstens 30 min bei 60° C stehen, filtriert und wäscht mehrfach mit 2%iger Salzsäure. Filter und Niederschlag werden im Platin- oder Quarztiegel bei dunkler Rotglut verascht (nicht über 750° C). Man nimmt mit 1—2 Tr. Schwefelsäure (1 + 1) und 3 ml Flußsäure auf, erhitzt bis zum Rauchen der Schwefelsäure und schmilzt schließlich mit 5 g Natriumhydrogensulfat bei möglichst niedriger Temperatur auf. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen mit 45 ml kochender, 15%iger Weinsäurelösung extrahiert. Dann wird in fließendem Wasser rasch abgekühlt und auf 50 ml verdünnt. Man pipettiert 25 ml davon in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt mit 50 ml Oxalatreagens [15 g $(NH_4)_2C_2O_4$ + 760 ml Salzsäure] und 23 ml Pyrogallollösung (50 g Pyrogallol + 25 ml Salzsäure + 10 ml 2 m $SnCl_2$-Lösung in 250 ml) und füllt auf. Nach 15 min wird unter Verwendung des Filters S 42 photometriert. Die Gehaltsbestimmung erfolgt an Hand einer vorher aufgestellten Eichkurve, gleichzeitig wird eine Blindprobe mitgeführt, deren Extinktion in Abzug gebracht wird.

[1] Jap. Analyst **9**, 113—118 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Tokushu Steel Tube Co., Ltd. (Japan). S. Eckhard

Eine photometrische Bestimmungsmethode des Schwefels in Eisen, Stahl und Kobalt, die sich grundsätzlich auch für die *Schwefelanalyse in anderen Metallen* eignet, beschreiben P. Tyou und L. Humblet[1]. Die *Stahlproben* werden in Salzsäure gelöst. Nach dem Lösen werden die Schwefelverbindungen durch Jodwasserstoff und unterphosphorige Säure zu Schwefelwasserstoff reduziert, der mit Zinkacetat in alkalischer Lösung aufgenommen wird. Er wird dann mit Dimethyl-p-aminophenylendiamin in *Methylenblau* übergeführt, dessen Farbe intensiv und relativ stabil ist. Die Extinktionsmessung erfolgt zweckmäßig bei 655 nm, das Beersche Gesetz ist bis etwa 100 μg S/100 ml erfüllt. *Kobaltproben* werden in Salpetersäure gelöst. Der dabei gebildete Sulfatschwefel wird von Jodwasserstoff und unterphosphoriger Säure ebenfalls zu Sulfid reduziert. Das Verfahren eignet sich besonders für Schwefelgehalte unter 0,02% und erlaubt beim Erhöhen der Einwaage auf 1 g auch die Bestimmung von tausendstel Prozenten. Die Analysenzeit beträgt 45—50 min.

[1] Talanta (London) **3**, 232—239 (1960). Centre Nat. Rech. Métallurgiques, Abbaye du Val-Benoit, Liège (Belgien). S. Eckhard

Molybdän in wolframfreiem Stahl bestimmen F. L. Chan und R. W. Moshier[1] photometrisch mit *3,3′4,5′,7,-Pentahydroxyflavanon* (Dihydroquercetin, DHQ). Da das Reagens auch mit Eisen eine Färbung und schließlich eine Fällung ergibt, wird das Molybdän durch α-Benzoinoximextraktion abgetrennt. Das Maximum der Absorption des Molybdän-DHQ-Komplexes liegt bei 410 nm. Das Beersche Gesetz ist bei Anwesenheit eines DHQ-Überschusses von 0,5—10 μg Mo/ml Lösung erfüllt, die stärkste Anfärbung wird bei p_H 5 erreicht. — *Arbeitsweise.* Eine Stahlprobe mit 1—2 mg Molybdängehalt wird in 15 ml 50%iger Salzsäure im bedeckten Glas auf mäßig warmer Platte gelöst. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlt man ab, gibt 1 ml konz. Salpetersäure zu und erhitzt kräftig, um Carbide und Graphit zu lösen und Eisen zu oxydieren. Nach Zugabe von noch etwas Salzsäure wird auf ein kleines Volumen eingeengt. (Hierbei fällt WO_3 aus und schließt etwas Mo ein, so daß nur W-freie Stähle untersucht werden können.) Die Extraktion nach Goldstein[2] wird dann wie folgt vorgenommen. Die Probelösung wird in einen 125 ml-Scheidetrichter übergeführt und mit 5%iger Salzsäure auf ein Volumen von unge-

fähr 50 ml gebracht. Man extrahiert mit 0,1%iger α-Benzoinoximlösung in Chloroform in vier 10 ml-Portionen und einer 5 ml-Portion. Die einzelnen Fraktionen werden in einem anderen 125 ml-Scheidetrichter vereinigt und mit 20 ml 5%iger Salzsäure gewaschen. Die Chloroformschicht wird in einen 100 ml-Meßzylinder übergeführt. Umgekehrt wird die wäßrige Schicht mit 5 ml Chloroform ausgewaschen, die dem Hauptextrakt zugefügt werden. Man gibt absoluten Alkohol (Menge nicht kritisch) und 1 ml 5%ige methylalkoholische Natronlauge zu und schüttelt 1—2 min, bis die Lösung völlig klar geworden ist, und füllt mit abs. Alkohol auf. In einen 10 ml-Meßkolben gibt man 0,5 ml Acetatpuffer p_H 5 (0,67 m Natriumacetat, 1,33 m Essigsäure) und 3 ml 0,3%ige alkoholische DHQ-Lösung, dann unter Rühren 5 ml der extrahierten Mo-Lösung und 0,5 ml Wasser, füllt mit abs. Alkohol auf und schüttelt gut durch. Das Farbmaximum ist nach 10 min erreicht und bleibt 24 Std stabil. An Hand von Vergleichslösungen mit abgestuften Mo-Gehalten wird eine Eichkurve aufgestellt. Photometriert wird gegen eine in gleicher Weise hergestellte Mo-freie Reagensblindlösung.

[1] Talanta (London) **3**, 272—276 (1960). Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (USA). — [2] Goldstein, G., D. L. Manning u. O. Menis: Analyt. Chemistry **30**, 539 (1958); vgl. diese Z. **166**, 206 (1959). S. Eckhard

Bei der Bestimmung von Wolfram in hochlegierten Stählen ziehen G. Leliaert, J. Hoste und Z. Eeckhaut[1] die Isotopenverdünnungsmethode zur Korrektur der spektralphotometrisch erhaltenen Werte heran. Als radioaktives Nuklid verwenden sie ^{185}W, einen reinen β-Strahler mit einer Halbwertszeit von 75 d und einer maximalen β-Energie von 0,44 MeV; zur Messung gelangt in einem NaJ-Scintillationszähler die 56 keV-Konversionsstrahlung, da die gegenüber der β-Strahlung erheblich geringere Selbstabsorption die anderen Nachteile der γ-Messung aufwiegt. — *Arbeitsweise.* Bei *Molybdän-Vanadium-Stählen* wird eine 5—20 mg W entsprechende Substanzmenge in einem Gemisch von jeweils 30 ml konz. Salzsäure und je 20 ml konz. Salpetersäure und 70%iger Perchlorsäure gelöst und bis zum Rauchen der Perchlorsäure eingeengt. Nach Überführen von Niederschlag und Lösung in eine Platinschale setzt man 0,5 ml ^{185}W-Tracerlösung genau bekannter Aktivität (Wolframgehalt 0,27 mg, Aktivität etwa $5 \cdot 10^4$ Imp/min) zu und bringt den Niederschlag mit 5 ml Flußsäure wieder in Lösung, wobei eine homogene Verteilung des ^{185}W erreicht wird. Die Lösung dampft man zur Trockne, nimmt mit 30 ml konz. Salpetersäure und 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd wieder auf, gibt 5 ml Ammoniumvanadatlösung zu (zur Verringerung der Mo-Mitfällung) und zersetzt durch Kochen die Peroxysäuren. Die ausgefallene Wolframsäure wird über Asbest filtriert, in 5 ml konz. Salzsäure und 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd gelöst und nach Zusatz von 25 ml eines Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisches (120 ml + 400 ml der konz. Säuren) bis zum Rauchen eingeengt. Man überführt in einen Meßkolben, setzt 2 ml 40%iger $SnCl_2$-Lösung (200 g + 100 ml konz. Salzsäure + Wasser auf 500 ml) zu und füllt zur Marke auf; in einem aliquoten Teil wird W spektralphotometrisch mit Hydrochinon durch Messung bei 460 nm bestimmt. Den der Bestimmung entgangenen W-Anteil stellt man durch Messung der ^{185}W-Aktivität im Filtrat der Wolframsäurefällung fest und korrigiert den photometrisch erhaltenen Wert entsprechend. — Bei *niob-, tantal- oder titanhaltigen Stählen* müssen die Legierungspartner von Wolfram abgetrennt werden, da sie die photometrische Bestimmung stören. Dazu schließt man den durch thermische Zersetzung der Peroxysäuren erhaltenen Niederschlag mit K_2CO_3 auf, löst die Schmelze in Wasser und fällt Nb, Ta und Ti quantitativ durch tropfenweisen Zusatz von 25 ml Magnesiamixtur, wobei ein beträchtlicher Teil des Wolframs mitgerissen wird. In einem aliquoten Teil des Filtrats kann dann W photometrisch bestimmt werden; ein weiterer aliquoter Teil dient zur Bestimmung der ^{185}W-Aktivität. Die

Ergebnisse der Wolframbestimmungen in einigen NBS-Standardstählen mit Gehalten zwischen 0,18 und 6,2% zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 557—566 (1960). Univ. Ghent (Belgien).
K. H. Neeb

Für die Bestimmung kleiner Kobaltgehalte in einem Chrom-Nickelstahl (18% Cr, 8% Ni) ziehen D. Monnier, W. Haerdi und J. Vogel[1] die Neutronenaktivierungsanalyse heran. Zur Eliminierung der Störung durch die γ-Strahlung des aus dem Nickel gebildeten ^{58}Co wird die Messung in einem γ-Spektrometer vorgenommen; das hierbei störende ^{59}Fe wird durch Ionenaustausch abgetrennt. — *Arbeitsweise.* Die etwa 500 mg betragende, 15 Std bei einem Fluß von 10^{13} n · cm^{-2} · sec^{-1} bestrahlte Probe wird nach Abklingen der kurzlebigen Aktivitäten in 15 ml Königswasser gelöst, die Salpetersäure durch Eindampfen mit konz. Salzsäure entfernt und die Lösung mit 9 n Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wird dann mit 10 ml 9 n Salzsäure versetzt und auf die Ionenaustauschersäule (Dowex 1×8) gegeben. Nach Waschen der Säule mit 20 ml 9 n Salzsäure eluiert man Kobalt mit 32 ml 4 n Salzsäure. Eisen schließlich kann mit 0,5 n Salzsäure von der Säule gewaschen werden. Die Kobaltlösung wird mit 1 ml 5%iger NaCl-Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand in insgesamt 4 ml Wasser wieder gelöst und unter Verwendung eines NaJ-Flachkristalls das γ-Spektrum aufgenommen. Die Co-Aktivität bestimmt man durch Ausmessen der Höhe des ^{60}Co-Peaks bei 1,33 MeV. — Aus der gemessenen Peakhöhe kann die gesuchte Co-Menge auf drei verschiedene Weisen ermittelt werden: 1. Durch Vergleich mit der Peakhöhe einer Co-Lösung genau bekannter Aktivität; 2. durch Vergleich mit der Peakhöhe eines zusammen mit der Analysenprobe bestrahlten Standards mit genau bekanntem Co-Gehalt und 3. durch Vergleich mit der Aktivität eines „inneren Standards", als welcher vorteilhaft das aus dem Nickel der Analysenprobe entstandene ^{58}Co benutzt werden kann. Die beiden letzten Verfahren haben gegenüber Methode 1 den Vorteil, daß Neutronenfluß und Bestrahlungsdauer nicht bekannt zu sein brauchen, Verfahren 3 außerdem noch, daß nur ein γ-Spektrum aufgenommen werden muß sowie, daß Kenntnis der Einwaage und der chemischen Ausbeute des Trennungsganges nicht nötig sind. Dagegen setzt Methode 3 eine Bestimmung des Ni-Gehaltes der Probe voraus. Die nach diesen 3 Eichverfahren erhaltenen Werte stehen untereinander in guter Übereinstimmung und ergeben einen Co-Gehalt der Stahlprobe von 0,049 ± 0,001%.

[1] Helv. chim. Acta **43**, 675—686 (1960). Lab. Chim. Minérale, Chim. Analytique et Microchim., Univ. Genf (Schweiz). K. H. Neeb

Zur Ermittlung der für die Reaktorberechnung wichtigen ^{233}U-Bildungsrate in Thorium-Kernbrennstoffen ziehen J. J. McCormack, F. H. Cripps und W. A. Wiblin[1] die wesentlich einfachere Bestimmung des Zwischengliedes ^{233}Pa heran. Durch Extraktion und anschließenden Anionenaustausch läßt sich ein Dekontaminierungsfaktor von 10^6 (24 Std nach Bestrahlung) bei 70—80%iger Pa-Ausbeute erreichen. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute an ^{233}Pa wird durch Zusatz einer bekannten Menge des α-Strahlers ^{231}Pa und Messung der α-Aktivität im Meßpräparat vorgenommen; durch Vorversuche konnte gezeigt werden, daß der Isotopenaustausch zwischen ^{233}Pa und ^{231}Pa beim Lösen in konz. Salpetersäure schnell genug abläuft, um bei den weiteren Operationen ein gleichartiges Verhalten der beiden Isotope sicherzustellen. Die Bestimmung der Zählausbeute des für die β-Messung benutzten Endfensterzählrohres erfolgte einmal durch Vergleich mit der 4π-Messung eines reinen ^{233}Pa-Präparates (bestimmte Ausbeute 28,7 ± 1%), zum anderen durch α-Messung eines mit seiner α-aktiven Mutter ^{237}Np im Gleichgewicht stehenden ^{233}Pa-Präparates mit einem α-Scintillator (bestimmte Ausbeute

29,6 ± 0,8%); bei den β-Messungen wurden die α-Teilchen durch einen Al-Absorber (5 mg/cm²) abgeschirmt. Bei den Trennoperationen muß darauf geachtet werden, daß wegen der leichten Hydrolysierbarkeit des Protaktiniums stets in stark sauren oder komplexbildenden Lösungen gearbeitet wird. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 1 g bestrahltes Thoriummetall und eine bekannte Menge ^{231}Pa-Tracer (etwa 200 dpm) werden in einer Platinschale in konz. Salpetersäure, die 0,01 n an HF ist, gelöst und die Lösung auf etwa 1 ml eingeengt. Mit Wasser wird auf 3 ml verdünnt und Protaktinium durch 2maliges Schütteln mit jeweils 1 ml Diisopropylcarbinol (mit 6 n Salpetersäure gesättigt) extrahiert. Man wäscht die vereinigten organischen Phasen durch 3maliges Schütteln mit je 1 ml 6 n Salzsäure, rückextrahiert Pa durch 2maliges Schütteln mit 1 ml 6 n Salzsäure-0,5 n Flußsäure und wäscht die wäßrigen Phasen mit 1 ml Diisopropylcarbinol. Die Pa-haltige Lösung wird in einem Polyäthylenbecher zur Trockne gebracht, in 1 ml 6 n Salzsäure aufgenommen und auf den Anionenaustauscher (Amberlite C. G. 400, Säule 50×4 mm, mit 6 n Salzsäure vorbehandelt) aufgegeben. Nach Waschen mit 6 ml 6 n Salzsäure eluiert man Pa mit 3 ml 11 n Salzsäure-0,5 n Flußsäure, bringt das Eluat zur Trockne, nimmt mit wenig 6 n Salpetersäure auf und trocknet die Lösung auf dem Zählschälchen ein. Die Zerfallsrate bestimmt man nach Abschirmen mit einem Al-Absorber (5 mg/cm²) unter dem vorher geeichten Endfensterzählrohr; die Pa-Ausbeute des Trennungsganges ermittelt man durch Messung der α-Aktivität des ^{231}Pa. Da die vom ^{231}Pa ausgesandte γ-Strahlung einen Beitrag zur gemessenen β-Aktivität leistet, muß in einem Vorversuch mit einem ^{231}Pa-Präparat bekannter Aktivität die γ-Ausbeute des Endfenster-Zählrohres bestimmt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 408—413 (1960). Atomic Weapons Res. Establ., Aldermaston, Berks. (England). K. H. Neeb

Über die spektrochemische Bestimmung der in geringer Konzentration in Silicaten vorkommenden Elemente berichten H. Hamaguchi, R. Kuroda und R. Negishi[1]. Die pulverisierte Silicatprobe wurde mit einem Teil Kohlepulver vermengt, dem 0,8% Sb_2O_3 und 0,04% metallisches Palladium als Bezugselemente zugesetzt waren. Diese Mischung wurde aus dem Krater einer Graphit-Trägerelektrode im hochfrequenzgezündeten Wechselstromdauerbogen in etwa 60 sec bei 8 Amp und 210 V verdampft und angeregt. Die Auswertung erfolgte in üblicher Weise über Eichkurven, die mit Hilfe von Standardproben aufgestellt wurden. Als Analysenlinienpaare wurden benutzt: Ga 2943,6/Sb 2877,9; Pb 2833,1/Sb 2877,9; Sn 3175,0/Sb 2877,9; Co 3453,5/Pd 3481,2; V 3184,0/Pd 3242,7; Cr 3593,5/Pd 3481,2; Ni 3414,8/Pd 3481,2; Sc 3613,8/Pd 3242,7.

[1] Talanta (London) **3**, 207—208 (1959). Univ. Tokyo und Ind. Res. Inst. Kanagawa Pref., Yokohama (Japan). J. van Calker

Die Trennung von Silber in Erzen oder Legierungen von Kobalt oder Nickel kann nach R. P. Bhatnagar und R. P. Shukla[1] dadurch beschleunigt werden, daß die Metalle auf einem Kationenaustauscher gebunden werden, worauf Silber allein durch 2%ige Natriumnitritlösung — wahrscheinlich als komplexes Anion $[Ag(NO_2)_2]^-$ — eluiert und mit Hilfe eines geänderten Volhard-Verfahrens titriert wird. Als Austauscher werden 20 ml Amberlite IR 120 (analytical grade) in Na-Form in einer üblichen Säule verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit der Eluierlösung, von der etwa 200—350 ml gebraucht werden, beträgt 8 ml/cm²/min. Nur bei etwa 10fachem Überschuß an Kobalt oder Nickel enthalten die letzten Fraktionen der Eluierlösung Spuren von diesen Elementen. Vor der Titration des Silbers nach Volhard wird das Nitrit durch etwa 1 g Harnstoff unter Zusatz einiger Milliliter verd. Essigsäure und Kochen zerstört. Nach dem Abkühlen und Zusatz

von verd. Salpetersäure wird noch einmal für einige Minuten aufgekocht. Nach dem Erkalten wird wie üblich titriert. — Kobalt läßt sich von Silber auch dadurch trennen, daß es in üblicher Weise in Hexanitrokobaltat(III) verwandelt und dann vom Kationenaustauscher nicht gebunden wird. Silber wird in diesem Falle durch 5%ige Natriumnitratlösung eluiert. Dieses Verfahren ist jedoch weniger wirkungsvoll. — Es sind keine Analysendaten mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 777—778 (1960). Dpt. of Chemistry, Holkar College, Indore (Indien). R. KLEMENT

Zur Bestimmung von Silber und Thallium in Gesteinen ziehen D. F. C. MORRIS und R. A. KILLICK[1] die Neutronenaktivierungsanalyse heran. Die gepulverten Proben (etwa 1 g) werden in Quarzröhrchen eingeschmolzen und zusammen mit Aktivierungsstandards im Reaktor bei einem Fluß von 10^{12} n · cm^{-2} · sec^{-1} einen Monat lang bestrahlt. Die aktivierten Proben löst man nach Zusatz von jeweils 10 mg Ag- und Tl-Träger durch Abrauchen mit $HClO_4$-HF, fällt Ag und Tl als Chloride und trennt die beiden Elemente durch Ausziehen des Niederschlages mit heißem Wasser. Silber reinigt man weiter durch „scavenger"-Fällungen mit $Fe(OH)_3$, Fällung als Sulfid und Elektrolyse; zur Messung wird es als Jodat gefällt. Thallium wird durch Chromat- und Jodidfällung sowie durch Extraktion als Trichlorid in Äther gereinigt und als Chromat gemessen. Die Aktivitätsmessung der $^{110m/110}$Ag- und ^{204}Tl-Präparate erfolgt unter einem Endfensterzählrohr; zur Prüfung der radiochemischen Reinheit werden die β-Absorptionskurven aufgenommen. Entsprechende Untersuchungen zeigen, daß bei den untersuchten Proben Störungen über n, p- oder n,α-Reaktionen nur in vernachlässigbarem Maße auftreten können. Die Methode vermag noch 0,03 ppm Ag und 0,04 ppm Tl mit guter Genauigkeit zu erfassen. Die radiochemischen Trenn- und Reinigungsoperationen sind im Original sehr ausführlich beschrieben.

[1] Talanta (London) **4**, 51—60 (1960). Department of Chemistry, Brunel College of Technology, London (England). K. H. NEEB

Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Hüttenkalk geben R. BALKS und I. REEKERS[1] eine flammenphotometrische Methode an. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g Hüttenkalk wird zweimal mit je 25 ml 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, 1 Std bei 110° C getrocknet und der Rückstand mit 5 ml 10%iger Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen. Nach dem Abkühlen wird auf 500 ml aufgefüllt und durch ein calcium- und magnesiumfreies Filter filtriert. Im Filtrat wird flammenphotometrisch bei 285,2 nm *Magnesium* bestimmt. Die Verff. arbeiten mit einem Hilger-Uvispek-Spektralphotometer und Knallgasflamme. Zur *Calciumbestimmung* werden 25 ml des Filtrats auf 50 ml verdünnt, mit 1 ml 5%iger $FeCl_3$-Lösung versetzt und erhitzt. Der siedendheißen Lösung setzt man 5 ml 10%ige Urotropinlösung zur Abtrennung der Eisen-, Aluminium- und Phosphationen zu. Die Lösung wird noch 1—2 min gekocht und nach dem Abkühlen auf 100 ml aufgefüllt und durch ein calciumfreies Filter filtriert. Im Filtrat wird bei 622 nm die Calciumbestimmung durchgeführt. — Die flammenphotometrisch an 12 Hüttenkalkproben gefundenen Calcium- und Magnesiumwerte stimmen mit gravimetrisch gefundenen gut überein.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **13**, 137—138 (1960). Joseph-König-Inst., Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe, Münster. F. ROSENDAHL

Die Bestimmung von Eisen in metallischen Proben, Kalkstein, Schlacke und Dolomit führen H. GOTÔ und E. SUDO[1] nach Extraktion des Eisens mit Methylisobutylketon flammenphotometrisch durch. Die Extraktion erfolgt aus 6 n salzsaurer Lösung, zur Anregung dient eine Knallgasflamme (0,14 at Wasserstoff,

1,3—1,4 at Sauerstoff), und die Emission wird bei 372,0 nm gemessen. Bis herab zu 0,02% konnte das Eisen in *Aluminium, Blei und Kupfer* bestimmt werden. Ebenso war die Eisenbestimmung in *Kalkstein, Schlacke* und *Dolomit* befriedigend. Störungen durch Calcium und Magnesium wurden durch die Eisenextraktion mit Methylisobutylketon vermieden.

[1] Jap. Analyst **9**, 213—215 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tohoku Univ. (Japan). S. Eckhard

Über die Abtrennung von Seltenen Erden aus Mineralien haben F. V. Zaikovskij und V. S. Bašmakova[1] ausführliche Untersuchungen angestellt, die zeigen, daß die Oxalate der Seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch einmalige Fällung als Oxalate bei p_H 6 oder 0,2 (0,2 n Salzsäure) mit Calciumoxalat als Sammler nicht ganz quantitativ abgeschieden werden. Der in Lösung verbliebene Rest wird aber durch eine zweite Fällung erfaßt. In den Mineralien anwesendes Thorium kann durch Fällung mit Natrium-p-aminosalicylat (NaPAS) von den Seltenen Erden abgetrennt werden. Dabei stören größere Mengen Zirkonium oder Titan, die beträchtliche Mengen der Seltenen Erden zurückhalten. — *Ausführung.* Man bringt das zu untersuchende Mineral, das frei ist von Zr, Ti, Nb und Ta auf passende Art in Lösung, fällt mit Natronlauge, löst die Hydroxyde in 5%iger Salzsäure, stellt auf p_H 2—3 ein und versetzt die etwa 40 ml betragende Lösung mit 1 g NaPAS. Nach etwa 30 min langem Stehen auf dem kochenden Wasserbad filtriert man und wäscht sehr gründlich mit 0,5%iger NaPAS-Lösung bis zu einem Filtratvolumen von 100 ml. Man versetzt dieses Filtrat mit 0,5 ml $CaCl_2$-Lösung (25 mg Ca^{2+}) und 15 ml Acetondioxalsäurelösung[2], kocht 15 min und filtriert am folgenden Tag. Zum Filtrat gibt man nochmals 0,5 ml $CaCl_2$-Lösung, rührt 5 min, filtriert durch dasselbe Filter und wäscht 5—6 mal mit 1%iger Oxalsäurelösung. Man glüht dann den Niederschlag bei 600—700° C, löst 3—5 ml konz. Salzsäure, engt auf 0,5 ml ein, verdünnt mit 50 ml Wasser, fällt die Hydroxyde mit Ammoniak, filtriert, wäscht 2—3mal mit verdünntem Ammoniak, löst in 10—15 ml 5%iger Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Der Niederschlag der Seltenen Erden wird schließlich bis zu konstantem Gewicht geglüht. — Mineralien, die die störenden Elemente Zr, Ti, Nb oder Ta enthalten, werden einem Fluoridaufschluß unterworfen, indem man 20—100 mg Einwaage im Platintiegel mit 1—2,5 g Kaliumbifluorid schmelzt, die Schmelze in 20—25 ml Wasser unter Zugabe von 2,5 mg Ca^{2+} und 5—8 ml Flußsäure löst, den Niederschlag der Fluoride von Thorium, Seltenen Erden usw. abfiltriert (Polyäthylengefäße!), mit verd. Flußsäure wäscht, bei 400° C glüht und mit Schwefelsäure (1:1) abraucht. Der Rückstand wird in 50 ml Wasser gelöst. Bei unvollständiger Auflösung sind der Aufschluß mit Bifluorid und das Abrauchen mit Schwefelsäure zu wiederholen. Man fällt nun die Hydroxyde mit 5%iger Natronlauge, gibt 2—3 ml Lauge im Überschuß zu, erhitzt 15—20 min auf dem Wasserbade, filtriert, wäscht 2—3mal mit verdünnter Natronlauge, löst in 20—25 ml 5%iger heißer Salzsäure, bringt die Lösung mit Natronlauge auf p_H 3 (Kongopapier) und verfährt zur Abtrennung von Thorium und zur Isolierung der Seltenen Erden wie oben beschrieben.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 166—169 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Siehe F. V. Zaikovskij u. L. I. Gerchardt: Ž. anal. Chim. **13**, 513 (1958); vgl. diese Z. **168**, 364 (1959). O. Gautsch

Die photometrische Thoriumbestimmung im Monazitsand mit Arsenazo II beschreiben V. I. Kuznecov und S. B. Savvin[1] im Anschluß an eine frühere Untersuchung[2]. Die Bestimmung ist unmittelbar nach Aufschluß des Monazits durchführbar, ohne daß Thorium zunächst von den Beimengungen getrennt werden

muß. Phosphate (bis zu 30% P_2O_5), Zr, Ti, Mo, V, W (bis zu 0,2—0,5%), Seltene Erden, K, Na, Ca, Mg, Fe^{II} (1000—100000fache Mengen) usw. beeinträchtigen die Bestimmung nicht. Die Bestimmung ist in 30 min mit einem relativen Fehler von 3—5% beendet. — *Ausführung.* Man mischt 10—200 mg fein pulverisierten Monazit (mit einem Gehalt von 0,5% Th) im Quarztiegel mit 2,0 g Kaliumpyrosulfat, erhitzt vorsichtig, bringt schließlich einige Minuten auf dunkle Rotglut, löst die Schmelze nach dem Abkühlen in 40 ml Salzsäure (1:1) und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Eine Abnahme von 2,5 ml (25—250 μg Th) wird in einem 25 ml-Meßkolben versetzt mit 10—20 mg Ascorbinsäure (der Zusatz entfällt bei Abwesenheit von Eisen), 2,0 ml 0,5%iger $NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$-Lösung und 5,00 ml 0,1%iger Lösung von Arsenazo II[2], worauf mit Wasser zur Marke ergänzt wird. 5—10 min nach dem Mischen mißt man in der 10 mm-Küvette des Spektrophotometers bei 600 nm gegen eine Lösung, die in 25 ml 5 ml Reagenslösung und 2,5 ml einer 2%igen Lösung von $K_2S_2O_7$ in Salzsäure (1:5) enthält. Die Eichkurve wird mit 0,5—6 ml Standardlösung von Thoriumnitrat (50 μg/ml) unter den gleichen Bedingungen gewonnen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 175—179 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). — [2] Kuznecov, V. I.: Ž. anal. Chim. **14**, 7 (1959); vgl. diese Z. **172**, 128 (1960). O. Gautsch

Eine papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Uran in Mineralien und Erzen beschreibt T. Palágyi[1]. Nach Prüfung verschiedener salpetersäurehaltiger Lösungsmittel erwies sich Methyläthylketon mit 15% Salpetersäure als am besten geeignet für die Bestimmung des Urans neben anderen Kationen. An Stelle von Methyläthylketon sind aber auch Butylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon und Methylpropylketon gut brauchbar. — *Arbeitsweise.* Die Erzprobe wird wie üblich mit Säure aufgeschlossen, die Lösung 2 mal mit Salpetersäure eingedampft, mit Salpetersäure aufgenommen, filtriert und das Filtrat durch Zutropfen von Natronlauge auf etwa p_H 3 eingestellt. Nach Auffüllen in einem Meßkolben werden 0,02 ml entnommen und auf Filterpapier Macherey 214 aufgetragen. Wenn nötig werden nach Eintrocknen des Tropfens noch weitere Tropfen aufgegeben. Daneben werden auch Tropfen von Standardlösungen aufgetragen. Man chromatographiert in von Luft abgeschlossenem, mit Wasserdampf gesätt. Raum mit Methyläthylketon nach der aufsteigenden Methode und entwickelt nach dem Trocknen mit 5%iger Hexacyanoferrat(II)-lösung. Aus der Farbstärke und Ausbreitung des Flecks können 0,5—200 μg Uran mit einem Fehler von höchstens 20% innerhalb von 75 min bestimmt werden. Aus dem angegebenen Beispiel ist ersichtlich, daß Mg, Al, Ca, Si, Na, Mn, Ti, Be, Cu, Tl, Ni, V, Fe^{III}, Co, Ag, Pb, Hg, Cd, Cr, Zn, Th und die Alkalien nicht stören.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **22**, 131—138 (1960). Zentralforsch. Inst. f. Chemie der Ungar. Akad. Wiss., Budapest. J. Plank

Die Abtrennung von Molybdän bei der Analyse von Phosphatmineralien, besonders beim *Calciumuranylphosphat Autunit,* führt A. H. Volborth[1] nach der Fällung von Ammoniumphosphomolybdat in 2 Stufen durch. Die Hauptmenge wird als freie Molybdänsäure abgeschieden und dann der verbleibende Rest als Trisulfid gefällt. — *Ausführung.* 500 mg der Probe löst man auf dem Wasserbad mit Salpetersäure + Flußsäure oder Königswasser oder erhitzt, wenn darin unlöslich, 5—15 min mit 1—3 ml konz. Schwefelsäure und löst dann mit Salpetersäure. Phosphat fällt man als Phosphomolybdat aus saurer Lösung (etwa 100 ml der Probelösung + 20 ml konz. Salpetersäure + 10 ml konz. Ammoniak), filtriert frühestens nach 4—5 Std und wäscht 5—6mal mit einer Lösung, die 5%ig an

NH_4NO_3 und 1%ig an HNO_3 ist. Das Filtrat dampft man ein, bis sich gelbe Krusten von Molybdänsäure abscheiden, verdünnt die Lösung etwas mit heißem Wasser, filtriert und wäscht 3—4mal mit der salpetersauren Ammoniumnitratlösung. Die ausgeschiedene Molybdänsäure löst man in Ammoniak und kocht, bis die Lösung nur noch schwach ammoniakalisch ist. Bleibt dabei ein Rückstand, z. B. von Calciummolybdat, so wäscht man ihn mit Ammoniumchloridlösung, löst in Säure und gibt ihn zur Analysenlösung. Die in dieser Lösung noch vorhandenen geringen Mengen an Molybdän fällt man nach der Zerstörung der Nitrate mit Schwefelwasserstoff.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 882—883 (1960). Nevada Mining Anal. Lab., Univ. Reno, Nevada (USA). G. Denk

Die Sulfid-Schwefelbestimmung in Mineralien nach A. R. V. Murthy, V. A. Narayan und M. R. A. Rao[1] haben A. R. V. Murthy und K. Sharada[2] durch Verwendung von konz. Jodwasserstoffsäure (54—56%ig; D 1,7) auch für *Pyrit* und andere sonst zu langsam reagierende Mineralien anwendbar gemacht. Die Verff. geben 50—100 mg des gepulverten Minerals in das früher beschriebene[1] Gefäß, setzen einen Tropfen metallisches Quecksilber und 5 ml Jodwasserstoffsäure (farblos) zu und verfahren wie beschrieben[1] weiter.

[1] Analyst **81**, 373 (1956); vgl. diese Z. **157**, 130 (1957). — [2] Analyst **85**, 299—300 (1960). Indian Inst. Sci., Bangalore (Indien). Klaus Brodersen

Über spektralanalytische Untersuchungen an Wolframerzen berichten K. Rossmanith und Z. G. Hanna[1] in einer zweiten Mitteilung[2]. Verff. wenden ihr für Wolframit ausgearbeitetes Verfahren in modifizierter Form auch für die Bestimmung von *Spurenelementen in Scheeliten* an. Das Analysenmaterial wird auf Spektralkohle im Gleichstromdauerbogen bei 6 A, 220 V aus der Anode verdampft und angeregt. Die Verfahrenseichung erfolgt mit Hilfe von synthetisierten Standardproben mit Gallium als Bezugselement. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich nur bei Phosphor, welcher chemisch angereichert werden mußte und dabei in eine Aluminiumoxidmatrix überführt wurde. Die Bestimmungen erstreckten sich auf *Co, Ni, Cu, Sn, V, Bi, As, Cr* und *Pb* bis herab zu 0,001% und *Sb* und *Mo* bis zu 0,03% bei einem mittleren Fehler von zwischen 3 und 9%.

[1] Mh. Chem. **91**, 238—248 (1960). Univ. Wien (Österreich). — [2] 1. Mitt.: Rossmanith, K., u. Z. G. Hanna: Mh. Chem. **90**, 76 (1959); vgl. diese Z. **172**, 221 (1960). J. van Calker

Einen zusammenfassenden Überblick über die bewährten analytischen Methoden zur Isolierung und Bestimmung von Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Gold und Silber in Erzkonzentraten geben H. Zachariasen und F. E. Beamish[1]. Die Verff. beschreiben im Original den Trennungsgang sehr ausführlich und gehen dabei auch auf eine bisher unpublizierte *Trennung des Rhodiums von Iridium*[2] ein. Hierbei wird Rhodium mit Hilfe von Kupfer reduziert, das dann durch Ionenaustausch abgetrennt wird.

[1] Talanta (London) **4**, 44—50 (1960). Univ. Toronto, Ontario (Kanada). — [2] Tertipis, G., u. F. E. Beamish: Talanta (London), im Druck. Klaus Brodersen

Die colorimetrische Bestimmung von Zink und Cadmium in synthetischen Anhydritproben ($CaSO_4$) durch Extraktion der Oxinatkomplexe beschreibt W. L. Medlin[1]. — *Ausführung.* 0,100 g Probematerial (mit etwa 100 μg Zn) werden in einem 10 ml-Meßkolben unter Schütteln mit 7%iger Salzsäure gelöst und zur Marke aufgefüllt. Der Inhalt wird unter Nachspülen mit 10 ml Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt und hier mit 2,5 ml konz. Ammoniak auf p_H 8,8—9,5

gebracht. Nach Zugabe von 2 ml 5%iger Oxinlösung (5,00 g + 15 ml Eisessig in 100 ml Lösung) und Schütteln fallen sofort die gelben Niederschläge von Zink-, Cadmium- und Ammoniumoxinat aus. Man setzt 10 ml Chloroform zu, schüttelt 60 sec, filtriert schnell durch ein kleines Filter und mißt in einer 10 mm-Küvette die Probe und einen Blindansatz gegen reines Chloroform bei 400 nm. Die Einmeßkurve erfüllt bis etwa 12 μg Zn/ml das Lambert-Beersche Gesetz und wird unter Zusatz von 0,100 g Anhydrit unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Bei der Bestimmung des Cadmiumgehaltes verfährt man wie bei der Zinkbestimmung, nur gibt man bloß 2,2 ml konz. Ammoniak zu, um den p_H-Wert auf 7,6—8,6 zu bringen. Die Messung erfolgt ebenfalls bei 400 nm. Die Einmeßkurve reicht bis 40 μg Cd/ml. Sie erfüllt unterhalb von 10 μg Cd/ml nicht das Lambert-Beersche Gesetz. Fe stört sehr, doch können Gehalte bis 7 μg Fe/ml zugelassen und abgesetzt werden, wenn der Gehalt z. B. nach der o-Phenanthrolin-Methode bestimmt wird. Der relative Analysenfehler liegt zwischen $\pm$ 1 und 10%. Der Einfluß anderer Störelemente wurde nicht untersucht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 632—634 (1960). Field Res. Lab. Magnolia Petrol Co., Dallas, Tex. (USA). H. Pohl

Eine flammenphotometrische Bestimmungsmethode für Magnesium, Calcium, Natrium und Kalium in Böden beschreiben P. F. Pratt und G. R. Bradford[1]. Aus den Bodenauszügen werden mit einem Dowex-1 × 8-Anionenaustauscher alle Anionen mit Ausnahme der Chloridionen entfernt. Zur *Calciumbestimmung* bei 423 nm in der Acetylen-Sauerstoffflamme werden 1700 ppm Magnesium hinzugefügt, da bei diesen hohen Magnesiumkonzentrationen der Einfluß auf die Calciumbestimmung nahezu unabhängig vom Magnesiumgehalt ist. Diese Magnesiumkonzentration bleibt ohne Einfluß auf die *Natrium-* und *Kaliumbestimmung* bei 589 nm bzw. 768 nm in der Knallgasflamme, so daß diese Bestimmungen aus derselben Lösung heraus durchgeführt werden können. Zur *Magnesiumbestimmung* schlagen die Verff. vor, in der Probenlösung das Calcium durch Komplexbildung mit Mannit zu maskieren und dann das Magnesium durch Zugabe von Natronlauge als Hydroxyd auszufällen und abzuzentrifugieren. Der calcium-, natrium- und kaliumfreie Niederschlag wird zur Magnesiumbestimmung wieder gelöst.

[1] Soil Sci. **89**, 342—346 (1960). Univ. Riverside (USA). F. Rosendahl

Radiometrische Kaliumbestimmung in NPK-Düngern. K. Martínek und J. Gottfried[1] haben für die radiometrische Kaliumbestimmung in NPK-Düngern die von S. Havelka und M. Rakovič[2] entwickelte Arbeitsweise herangezogen. Eingehende Versuche haben gezeigt, daß weder die im Dünger vorhandenen Kationen und Anionen noch die Korngröße (bis zu 3 mm) und der Feuchtigkeitsgehalt der zu untersuchenden Düngerprobe die Bestimmung der ^{40}K-Aktivität beeinträchtigen. Bei Auswertung der Meßresultate muß jedoch in Betracht gezogen werden, daß der rohe Stickstoff-Phosphatdünger, der mit KCl zu dem NPK-Dünger als Endprodukt vermischt wird, eine geringe eigene Aktivität von etwa 9 $\pm$ 1 Imp./min aufweist. Diese Aktivität, die etwa 0,6—0,7% K äquivalent ist, stammt nach den Resultaten einer halbquantitativen Spektralanalyse etwa zur Hälfte aus dem Kaliumgehalt des Düngers, zur anderen Hälfte von dem ^{176}Lu-Isotop; Verff. bringen daher an dem radiometrisch ermittelten K-Gehalt im NPK-Dünger eine Korrektur von —0,3% an. Eine weitere Korrektur der Resultate erfordert der Cl^--Gehalt der zu untersuchenden Probe; die Berechnung dieser Korrektur gründet sich auf die Voraussetzung, daß die Erhöhung der Strahlungsintensität des ^{40}K-Isotops der Konzentration der Cl^--Ionen proportional ist. — Das radiometrische Verfahren gibt für die Kaliumgehalte der NPK-Dünger unter

Berücksichtigung der angegebenen Korrekturen Resultate, deren Genauigkeit der der gravimetrischen Bestimmungsmethode vergleichbar ist. Das Verfahren ist noch einfacher und schneller auszuführen als die flammenphotometrische Bestimmung.

[1] Chem. Průmysl **10**, 300—303 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-inst. f. anorg. Chem., Ústí n. L. (ČSR). — [2] Chem. Průmysl **9**, 509 (1959); vgl. diese Z. **178**, 146 (1960). M. Hřivnáč

Die Bestimmung V_2O_2 und V_4O_5 nebeneinander in Kontaktkatalysatoren auf Kieselgurgrundlage führt K. Brotánková-Zvolská[1] manganometrisch aus. Für die Zerlegung der Katalysatormasse hat sich das Auslaugen der zu untersuchenden Probe mittels siedender Schwefelsäure (1 + 1) am besten bewährt. Die Vanadiumverbindungen gehen auf diese Art quantitativ und ohne Änderung der ursprünglichen Valenz in Lösung. Es ist nicht notwendig, unter Ausschluß von Luftsauerstoff zu arbeiten. — *Ausführung.* Etwa 2—3 g der zu untersuchenden fein pulverisierten Probe werden mit verd. Schwefelsäure (1 + 1) etwa 30 bis 45 min lang im schwachen Sieden erhalten, die Lösung wird samt dem ungelösten Rückstand in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt und dort nach Auffüllen mit Wasser zur Marke zum Sedimentieren der Kieselsäure in Ruhe stehengelassen. 100 ml der klaren Flüssigkeit werden mit Wasser zu einem Volumen von etwa 400 ml ergänzt, mit 5 ml Phosphorsäure (D 1,70) versetzt und nach 1 min in der Kälte mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zur Rosafärbung titriert. Der $KMnO_4$-Verbrauch entspricht dem 4wertigen Vanadium (Verbrauch *a* Milliliter). Die titrierte Lösung wird danach mit 20 ml Eisen(II)-sulfatlösung [183 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 100 ml H_2SO_4 (D 1,84) mit Wasser zu 2 l ergänzt] und mit 10 ml 20%iger Ammoniumpersulfatlösung versetzt und nach 2 min Warten erneut mit 0,1 n $KMnO_4$-Maßlösung zur Rosafärbung titriert. (Verbrauch *b* Milliliter.) Man findet: % V_2O_4 = $0{,}005295 \cdot a \cdot 100/E$; bzw. % V_2O_5 = $0{,}009095\,(b-a) \cdot 100/E$, worin E die Einwaage (in Gramm) bedeutet.

[1] Chem. Průmysl **10**, 303—304 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-inst. f. anorg. Chem., Ústí n. L. (ČSR). M. Hřivnáč

Zur Platinbestimmung in Crack-Katalysatoren, die hauptsächlich aus Aluminiumoxid bestehen, geben I. Maziekien, L. Ermanis und T. J. Walsh[1] eine Methode an, welche noch 0,6% Platin auf 0,0015% genau zu erfassen gestattet. Man glüht zunächst 3 g der Probe 2 Std lang bei 1100° C im Platintiegel, läßt 1 Std im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure oder Magnesiumperchlorat abkühlen, wägt ein, löst in 150 ml Salzsäure (1:1) bei 90° C, leitet 20 min lang Chlorgas durch die Lösung, verdünnt, filtriert in eine 2 l-Flasche, wäscht das Filter mit heißem Wasser, verascht das Filter, löst die Asche in Königswasser und nach Eindampfen zur Trockne in Salzsäure, und filtriert ebenfalls in die 2 l-Flasche. Bei schon lange verwendeten Katalysatoren schließt man noch mit Kaliumhydrogensulfat auf und bringt diese Lösung ebenfalls in die 2 l-Flasche. Man setzt 650 ml konz. Salzsäure und 60 ml Zinn(II)-chloridlösung [280 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 500 ml konz. Salzsäure lösen, auf 1 l verdünnen] zu, verdünnt auf ein bekanntes Volumen, läßt über Nacht stehen und photometriert bei 403 nm.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 645—647 (1960). Engelhard Ind., Inc., Newark, N.J. (USA). Klaus Brodersen

Die Sauerstoffbestimmung in Yttriumfluorid durch ein Vakuumdestillationsverfahren beschreiben V. M. Horrigan, V. A. Fassel und J. W. Goetzinger[1]. Unter Verwendung der herkömmlichen Vakuumschmelzgasanalyseapparatur wird

Yttriumfluorid mittels eines Guldner-Beach-Ofens abdestilliert, während die weniger flüchtigen, sauerstoffhaltigen Verunreinigungen zurückbleiben und durch den Graphittiegel zu Kohlenmonoxyd reduziert werden. Das Ausgangsyttriumfluorid kann durch das Oxyd Y_2O_3 und das Oxyfluorid YOF verunreinigt sein; letzteres disproportioniert beim Erhitzen auf 1500—1700° C im Vakuum in das Oxid und das flüchtige Fluorid. Die sauerstoffhaltigen Rückstände geben beim 2stündigen Erhitzen im Vakuum ihren Sauerstoff als Kohlenoxid ab, und dieses kann manometrisch gemessen werden. Es erfolgt quantitative Rückgewinnung des Sauerstoffs, wenn für die Reduktion ein flüssiges Reaktionsmedium vorgesehen ist, z. B. flüssiges Platin. — *Ausführung.* 100—200 mg Yttriumfluoridkügelchen werden in Kapseln aus 300 mg Platinfolie eingepackt (als Katalysator) und so in den Graphittiegel gegeben, dessen Temperatur 2—3 Std lang auf 2400° C gehalten wird. Die Probe wird bei < 650° C eingebracht, ihre Temperatur steigt in 15—20 min auf 1850° C und wird 45—60 min auf dieser Temperatur gehalten. Die Analyse des Gasgemisches erfolgt durch die übliche Niedrigdruckoxydation und selektive Absorption und Ausfrieren zur Trennung von Kohlenoxid, Stickstoff und Wasserstoff. Die Ausbeute ist quantitativ, die durchschnittliche Abweichung beträgt 8%. Untersuchungen darüber, ob sich das Verfahren auch zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes anderer Salze eignet, sind im Gange, und vorläufige Ergebnisse bejahen dies.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 787—789 (1960). State Univ. Ames, Iowa (USA).

Liselott Johannsen

Untersuchungen zur selbstregistrierenden spektrochemischen Bestimmung von Fluor in Aluminiumoxid behandeln P. E. Lemieux und R. H. Black[1]. Die Fluorbestimmung beruht hierbei auf der Messung der Intensität der Bandenemission von SrF in dem Bandenkopf der Wellenlänge 5772 Å im Verhältnis zur Intensität der als Bezugslinie benutzten Al-Linie 2568 Å. Das fein pulverisierte Analysenmaterial wird in bestimmtem Mengenverhältnis mit Strontiumcarbonat- und Graphitpulver vermischt und aus der Bohrung einer als Anode geschalteten Graphitelektrode im Gleichstromdauerbogen bei 6 Amp. verdampft und angeregt. Um bei Vergleichsversuchen mit den CaF-Bandenköpfen bei 5291 und 6036 Å Störungen durch CaO-Banden zu vermeiden, wurde ein Quarzentladungsgefäß verwendet und die Entladungsstrecke mit einem Heliumstrom von 1—2,5 l/min umspült. Sehr interessant sind die Beobachtungen über die Einwirkung der Gasatmosphäre auf die Linien- und Bandenintensitäten, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann. Zur Verfahrenseichung werden Standardproben aufgenommen. Mit dem SrF-Bandenkopf 5782 ergab sich eine Nachweisgrenze von etwa 0,006%. Im Konzentrationsbereich von 0,0—0,5% konnte, bezogen auf chemisch analysierte Proben, eine Standardabweichung von weniger als 0,02% erreicht werden. Als optische Apparatur standen ein ARL-Industrie-Forschungs-Quantometer und ein Hilger-Medium-Quarzspektrograph mit Registriereinrichtung zur Verfügung.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 246—248 (1960). Aluminium Labs. Ltd., Arvida, Quebec (Canada).

J. van Calker

Kobalt in gesinterten Carbiden bestimmen E. Lassner und R. Scharf[1] chelatometrisch. Ein Überschuß von ÄDTA wird mit Kupfermaßlösung gegen PAN als Indicator[2] zurücktitriert. W, Ti, Nb, Ta und Fe werden mit Tartrat bzw. Fluorid maskiert; Ni, V hingegen werden mittitriert. Der relative Fehler bei Parallelbestimmungen einer Standardlösung schwankt zwischen ± 0,03%. — *Arbeitsweise.* In einem Platintiegel werden 0,5 g des Carbids [z. B. vom Typ WC-TiC-Co oder WC-TiC-TaC(NbC)-Co] mit 40%iger Flußsäure und konz. Salpetersäure

gelöst. Nach vollständiger Lösung gibt man 50 ml Wasser und 5 g Weinsäure zu und macht mit konz. Ammoniak alkalisch. Nun überführt man die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. In 50 ml dieser Lösung wird mit 50%iger Essigsäure p_H 4 eingestellt, worauf man einen Überschuß 0,05 m ÄDTA-Lösung und nacheinander eine Spatelspitze Ascorbinsäure, 50 ml Methanol, 5—8 Tr. PAN-Lösung (0,1% in Äthanol) und etwa 1 g NH_4F zufügt. Man erwärmt auf 70° C, titriert mit 0,05 m $CuSO_4$-Lösung auf Violett, bringt mit ÄDTA-Lösung auf Gelb zurück und wiederholt das Hin- und Hertitrieren mit ÄDTA- bzw. Cu-Lösung mehrmals. Der gemittelte Endpunkt (pendulum end point) gibt dann den genauen Endwert. 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung entspricht 2,947 mg Co.

[1] Chemist-Analyst **49**, 44 (1960). Metallwerk Plansee AG, Reutte, Tirol (Österreich). — [2] Flaschka, H., u. H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 2 (1956); vgl. diese Z. **155**, 115 (1957). R. Hönigschmid-Grossich

Bei der röntgenspektrometrischen Fluorescenzanalyse von Kupfer in Schlacken und Erzen, die bis zu 60% *Kupfer neben Eisen und Zink* enthalten, machen sich Matrixeffekte und Inhomogenitäten störend bemerkbar. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen schlägt T. J. Cullen[1] vor, die Proben mit Kaliumpyrosulfat aufzuschließen. Dieser Aufschluß kann im Gegensatz zum Boraxaufschluß bei Temperaturen kleiner als 700° C in Borosilicatgefäßen durchgeführt werden. Außerden sind Proben mit höheren Kupfergehalten als 30% in Borax allein unlöslich. — *Arbeitsvorschrift.* 200 mg der Probe werden mit 10 g Kaliumpyrosulfat gründlich gemischt. (Wenn die Probe Kohlenstoff enthält, werden zusätzlich 100 mg Kaliumpersulfat zugesetzt.) Bei mäßigen Temperaturen werden die Proben über dem Bunsen-Brenner geschmolzen, anschließend gemörsert (etwa 200 mesh) und aus 5 g bei einem Druck von mehr als 840 at Tabletten gepreßt. Mit einem General Electric XRD-5 Röntgenspektrometer mit Wolframröhre (50 kV, 50 mA), Lithiumfluoridkristall und Proportionalzähler wird die Intensität der Kupfer-Kα-Linie ausgezählt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 516—517 (1960). U. S. Metals Refining Co., Carteret, N.J. (USA). F. Rosendahl

Aluminium in eisenmetallurgischen Schlacken bestimmen P. H. Scholes und D. V. Smith[1] photometrisch mit Solochrome Cyanine R, einem dem Eriochromcyanin entsprechenden englischen Farbstoff, wobei sie sich an das entsprechende Verfahren zur Bestimmung von Aluminium in Stahl[2] anlehnen. Störende Elemente werden durch eine Natronlauge-Trennung entfernt. — *Arbeitsweise.* 0,5 g auf 85 mesh gemahlenes und bei 105° C auf konstantes Gewicht getrocknetes Probegut wird mit 10 ml siedendem Wasser versetzt. Man fügt 20 ml Salzsäure (D 1,16—1,18) so langsam zu, daß das Sieden nicht unterbrochen wird, oxydiert mit Salpetersäure (D 1,42), fügt 15 ml Perchlorsäure (D 1,54) zu, bedeckt mit einem Uhrglas, erhitzt zum Rauchen und unterhält dieses 10 min bei gleichmäßigem Säurerückfluß an den Glaswänden. Nach dem Abkühlen löst man die Salze in 10 ml Salzsäure, gibt 50 ml heißes Wasser zu, schüttelt um, filtriert durch Filterbrei und wäscht abwechselnd mit 5%iger Salzsäure und heißem Wasser. Filter und Niederschlag werden bei 700° C verascht; anschließend wird die Kieselsäure mit Flußsäure abgeraucht, der Rückstand mit 2 g eines Gemisches von 3 Teilen Soda und 2 Teilen wasserfreiem Borax aufgeschmolzen, die Schmelze mit 20%iger Salzsäure aufgekocht und dem Hauptfiltrat zugefügt, das dann auf 1 l aufgefüllt wird. Mit 10 ml dieser Lösung (bei einem MgO-Gehalt der Probe von mehr als 16% entsprechend weniger abnehmen) wird unter Zugabe von 0,5 mg Fe und 1 mg Mn (in Form reiner Lösungen) eine Natronlaugetrennung durchgeführt. Das Filtrat der Laugentrennung wird sorgfältig mit Salzsäure neutralisiert. Die weitere Behandlung richtet sich nach

dem Aluminiumgehalt der Probe. — 4—22% Al_2O_3. Der 10. Teil des auf 200 ml verd. Filtrats der Laugentrennung wird mit 5 ml 5%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und gut geschüttelt, mit 8%iger Natronlauge wird sorgfältig neutralisiert und 1 Tr. im Überschuß zugegeben. Man titriert sofort mit 0,2 n Salzsäure zurück, gibt genau 1 ml Säure im Überschuß zu und mischt kräftig. Nach Zugabe von 5 ml 0,1%iger Solochromcyanin-R-lösung (durchmischen) und 50 ml Pufferlösung p_H 6,10 ± 0,05 (275 g Ammoniumacetat + 110 g hydratisiertes Natriumacetat + 1 ml Eisessig im Liter, das 5fache Volumen Wasser zugeben und p_H einstellen) füllt man auf 100 ml auf. — 0,15—4,5% Al_2O_3. Das Filtrat der Laugentrennung wird auf etwa 90 ml eingeengt und auf 100 ml aufgefüllt. 50 ml werden mit 1 ml 25%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und gut gemischt. Man neutralisiert, wie oben beschrieben, fügt 1 ml 0,5%ige Farbreagenslösung und 45 ml Pufferlösung zu und füllt auf 100 ml auf. Man photometriert nach 30 min in 5 mm-Küvetten bei 535 nm gegen die Blindlösung. Die Eichung erfolgt mit Standard-Aluminium-Lösungen, die nach entsprechender Ansäuerung ebenfalls der Laugentrennung unterworfen werden. Im Bereich von 0,15—4,5% Aluminium beträgt die Standardabweichung 0,10% Aluminium, im Bereich von 4—22% Aluminium steigt sie auf 0,25% Aluminium an.

[1] J. Iron Steel Inst. **195**, 190—195 (1960). Assoc. Sheffield Labs. (England). — [2] Scholes, P. H., u. D. V. Smith: Analyst **83**, 615 (1958); vgl. diese Z. **171**, 57 (1959). S. Eckhard

Mit Untersuchungen über die Genauigkeit der Spektralanalyse von Martin-Schlacken befaßt sich K. I. Ionova[1]. Mögliche Fehlerquellen werden unter Berücksichtigung der Lösungseigenschaften von Schlacken, des p_H-Wertes und des Alterns der Lösung mit Hilfe der Dispersionsanalyse untersucht. Als innerer Standard dient Ammoniummolybdat, die Messungen werden am sowjetischen Spektrographen ISP-22 durchgeführt. Die dabei auftretenden Fehler erörtert die Autorin an Hand zahlreicher Diagramme und rechnerischer Ausführungen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 581—587 (1960) [Russisch]. Polytechn. Inst., Karagandin. O. Gautsch

Zur polarographischen Bestimmung von Blei in Antimonkonzentraten, im Rohmaterial und in metallischem Antimon beschreibt M. Veselá[1] zwei Arbeitsweisen. — *Ausführung.* 1. 1 g der fein zerkleinerten Probe versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 25 ml konz., mit Brom gesätt. Salpetersäure und fügt noch 4 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu. Die Lösung gerät ins Sieden, wobei Brom entweicht. Nach dem Erkalten füllt man mit verd. Salzsäure (1 + 4) zur Marke auf. Unlösliche Proben behandelt man mit Salzsäure und Brom und vernachlässigt das unlöslich Bleibende. Man kann die Probe auch durch Schmelzen mit Natriumperoxid im Nickeltiegel aufschließen und die Schmelze in Salzsäure auflösen. Die Ergebnisse nach beiden Methoden sind praktisch die gleichen. Den so erhaltenen Lösungen entnimmt man 10 ml und versetzt sie zur Abscheidung des Kupfers und Antimons im 50 ml-Meßkolben mit etwa 1 g Eisenpulver. Die Lösung gießt man ab, versetzt sie mit 5 ml 40%iger Kaliumnatriumtartratlösung und 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung, füllt mit Wasser zur Marke auf und polarographiert. Durchleiten von Stickstoff oder Wasserstoff ist nur erforderlich, wenn kleine Bleimengen zu bestimmen sind. Wegen der linearen Abhängigkeit der Spannung von der Konzentration kann nach der Methode des Standardzusatzes ausgewertet werden. Die Resultate sind meist um — 1 bis — 5% zu niedrig. — 2. Um die störenden Einflüsse von *Arsen, Zinn* und *Antimon* auszuschalten, verflüchtigt man diese Metalle als Bromide. Dazu bringt man 10 ml der wie vorhin erhaltenen Lösung wiederholt mit

5 ml Bromwasserstoffsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 5 ml verd. Salzsäure (1 + 1) auf und überträgt in einen 50 ml-Meßkolben. Zur Reduktion des dreiwertigen Eisens setzt man Ascorbinsäure bis zur Entfärbung der Lösung zu. Hierauf fügt man 0,5 ml 0,5%ige Gelatinelösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und polarographiert. Die Bleistufen haben die gleiche Gestalt wie nach dem anderen Aufschlußverfahren. Diese Arbeitsweise ist zwar umständlicher als die erste, dafür aber auch genauer. Die Resultate streuen um $\pm$ 3%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 389—392 (1959) [Polnisch]. VUK, Panenské Břežany (Tschechoslowakei). H. Freytag

Die maßanalytische Bestimmung des Zirkoniums in Rotschlamm beschreibt A. Schneer[1]. Zirkonium wird als Tetramandelat gefällt und das Mandelat permanganometrisch oder chromatometrisch bestimmt. Tantal, Niob, Wolfram, Molybdän, Silicium sowie Eisen, Aluminium und Phosphat in der Probe stören nicht[2]. — *Ausführung.* 0,5—5 g gepulverter Rotschlamm wird mit Salzsäure gekocht und zur Fällung der Kieselsäure zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und zur Fällung des in Lösung gegangenen Anteils an Zirkonium mit 3 g Mandelsäure versetzt. Die Lösung wird nach einigen Stunden abfiltriert. Der Niederschlag wird etwas gewaschen, getrocknet und verascht. Der Rückstand wird mit Natriumhydroxyd gegebenenfalls unter Zusatz von Natriumperoxyd oder auch nur mit dem Peroxyd allein aufgeschlossen. Nach dem Aufschluß wird so viel Wasser zugesetzt, daß die NaOH-Konzentration der Lösung 3% nicht übersteigt. Die Lösung wird filtriert, der Niederschlag wird mit verd. Natronlauge gewaschen und dann vom Filter mit heißer Salzsäure (1 + 3) gelöst. Das Filter wird getrocknet, verascht und der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Lösung der Schmelze in Salzsäure wird nach Zusatz eines Tropfens Eisen(III)-chlorid- oder Titanoxychloridlösung zur Mitfällung von Zirkonium mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird durch eine Glasfritte abfiltriert, in Salzsäure (1 + 1) gelöst und mit der Hauptlösung vereinigt. Die Lösung wird je nach dem zu erwartenden Zirkoniumgehalt auf 25—100 ml eingeengt und nach Zugabe des gleichen Volumens an konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Tropfenweise wird 16%ige Mandelsäurelösung in etwa gleicher Menge wie das Lösungsvolumen zugesetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Zirkoniumtetramandelat gesättigter 6 n Salzsäure, die 5% Mandelsäure enthält, sowie mit Äthanol und Diäthyläther gewaschen. Der letzte Rest an organischem Lösungsmittel wird durch kurzes Erhitzen im Luftstrom vertrieben. Der Niederschlag wird bei 0,1—5 mg Zr in konz. Natriumcarbonatlösung oder bei 2—20 mg Zr in konz. Schwefelsäure gelöst. Im ersten Falle erfolgt die Bestimmung permanganometrisch, im zweiten chromatometrisch. Die angeführten Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 79—84 (1960). Zentralforschungsinst. f. Physik, Ung. Akad. Wiss., Budapest (Ungarn). — [2] Vgl. dazu A. Schneer u. H. Hartmann: Magyar Kémiai Folyóriat **63**, 295 (1957), **65**, 31, 64 (1958); vgl. diese Z. **163**, 382 (1958); **172**, 289, 290 (1960). H. Zimmer

Zur Bestimmung von Antimon in den Sulfidabfallaugen der hydrometallurgischen Behandlung von Kupfer-Antimon-Konzentraten empfiehlt M. Spálenka[1] ein polarographisches Verfahren, das binnen 35 min auszuführen ist, während wegen der quantitativen Abtrennung des stets in kleinen Mengen in den Laugen vorhandenen Quecksilbers bei der bisher üblichen elektrolytischen Antimonbestimmung zur Analyse 8 Std benötigt werden. — *Arbeitsweise.* 2—5 ml der zu untersuchenden Lösung gibt man in einen 50 ml-Meßkolben. Sie soll nicht mehr als 8—10 mg Sb enthalten; höher konzentrierte Lösungen müssen vorher verdünnt

werden. Zur Probe fügt man tropfenweise 30%ige Wasserstoffperoxydlösung bis zur Beendung der Reaktion. Gewöhnlich genügen hierfür 3 ml. Hierauf versetzt man die Lösung mit 2—5 ml konz., mit Brom gesätt. Salzsäure. Man kocht das Brom fort und fügt nach dem Erkalten 5 ml 1:1 verdünntes Ammoniak zu. Für kurze Zeit kocht man erneut auf, läßt auskühlen und versetzt mit 1 ml gesätt. Hydrazinsulfatlösung, 1 ml 0,5%iger Gelatinelösung und 25 ml konz. Salzsäure. Dann verdünnt man mit Wasser zur Marke und polarographiert im Bereich von 0,00—0,5 V in bedeckter Zelle ohne vor Luft zu schützen. Unter Berücksichtigung der linearen Abhängigkeit des Stroms von der Konzentration des Antimons wertet man nach der Zusatzmethode aus. Die Meßwerte zeigen Schwankungen um $\pm$ 3%; diese Genauigkeit genügt für die Betriebskontrollen.

[1] Chem. analit (Warszawa) **4**, 385—388 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) VUK, Panenské Břežany (Tschechoslowakei). H. Freytag

Für die Bestimmung von Germanium in Rohstoffen, Zwischen- und Endprodukten der Zinkerzaufarbeitung verwendet Z. Gregorowicz[1] das von H. J. Cluley[2] stammende colorimetrische Verfahren. Die Überführung des zu untersuchenden Materials in Lösung erfolgt am besten durch Schmelzen mit Natriumperoxyd (der Aufschluß der Probe mit konz. Schwefelsäure führt stets zu Minderwerten für Germanium). Das Ge wird aus der Lösung der Schmelze in Gegenwart von 9 n Salzsäure in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und darauf nach Cluley[2] colorimetrisch bestimmt. Die im ZnS-Erz durchschnittlicher Zusammensetzung vorhandenen Metallionen (Zn^{2+}, Pb^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}), wie auch das aus dem Schmelzgemisch stammende Na^{+}-Ion, stören die Ge-Bestimmung nicht. Mit Hilfe der beschriebenen Methode kann das Germanium in den angeführten Materialien bis herab zu Konzentrationen von 0,0001% Ge zuverlässig bestimmt werden. Die vorgenommene statistische Bewertung des Verfahrens ergibt einen Streubereich der Resultate von etwa 6% für Ge-Gehalte von 5—25 ppm. — *Arbeitsweise. Zur Aufstellung der Eichkurve* fügt man zu 40 ml CCl_4 in einem 100 ml-Scheidetrichter 0,5—5,0 ml der Ge-Standardlösung in 2 n Salzsäure (5 μg Ge/ml), die man vorher zu 12,5 ml-Gesamtvolumen mit 2 n Salzsäure ergänzt hat, und versetzt den Inhalt noch mit 14 ml konz. Salzsäure. Man schüttelt 3mal je 15 sec lang und überführt nach der Phasentrennung die untere organische Schicht in einen anderen Scheidetrichter, in dem man mit 12,5 ml 2 n Salzsäure reextrahiert. Der Reextrakt wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 2,5 ml 0,5%iger Lösung von Gummi arabicum und 7,5 ml 0,03%iger Äthanollösung von Phenylfluoron versetzt und darauf mit Wasser bis zur Marke ergänzt. Nach 30 min Stehen wird diese Lösung in 1 cm-Küvetten im Pulfrich-Photometer bei Verwendung des Filters S 50 gegen Reagentien-Blindlösung als Vergleichslösung colorimetriert. — *Zur Analyse* schmelzt man etwa 0,4 g der zu analysierenden Probe im Nickeltiegel mit 1,6 g Natriumhydroxyd + 0,4 g Natriumperoxyd. Nach dem Abkühlen neutralisiert man die Schmelze durch tropfenweisen Zusatz von konz. Schwefelsäure und löst dann in 11 ml 2 n Salzsäure. Die Lösung wird in einem 100 ml-Scheidetrichter mit 40 ml CCl_4 und 14 ml konz. Salzsäure versetzt und weiter wie oben behandelt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 829—835 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechnik, Gliwice (Polen). — [2] Analyst **76**, 523 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954). M. Hřivnáč

Eine flammenphotometrische Bestimmungsmethode für Natrium und Kalium in Gläsern wird von F. Hegemann und O. Osterried[1] beschrieben. Die Verff. benutzen für ihre Untersuchung ein PF 5-Filterflammenphotometer von Zeiss mit Vorkammerzerstäuber und regen in einer Propan-Luftflamme an (Propan 40 mmWS,

Luft 1,0 kp/cm²). — *Arbeitsweise.* 50—100 mg des wie üblich für die Analyse vorbereiteten Glases (bzw. 250 mg für Borosilicatgläser) werden in einem Platingefäß mit 5 ml (10 ml) Flußsäure und 1 ml (2 ml) Perchlorsäure (D 1,54) bei 120—150° C eingedampft. Nach dem Abkühlen und Abspülen der Gefäßwand wird erneut 1 ml Perchlorsäure zugegeben, wieder eingedampft und schließlich bei 400° C vollkommen abgeraucht. Der Rückstand wird mit 2 ml 1 n Salzsäure und 2 ml 1 n Perchlorsäure aufgenommen, mit 15 ml Wasser verdünnt, aufgekocht und so aufgefüllt, daß sich Na_2O- und K_2O-Gehalte um etwa 10 mg/l einstellen. Die Verff. berichten, daß bei diesen Konzentrationen keine wesentlichen Störungen durch Fremdionen zu erwarten sind, und daß nach dieser Methode Reproduzierbarkeiten zwischen 0,4 und 0,7% und für die Kaliumbestimmung in Borosilicatgläsern 2,5% relativ erzielt werden können.

[1] Glastechn. Ber. **33**, 201—206 (1960). Forschungsstelle für Geochemie, T. H. München und Forsch. Inst. angew. Mineral., Regensburg. F. Rosendahl

Um die Lösungsgeschwindigkeiten von Natrium und Kalium aus verschiedenen Gläsern flammenphotometrisch messen zu können, haben B. Lengyel, S. Dobos und F. Till[1] ein hochempfindliches Flammenphotometer gebaut, mit dem folgende Konzentrationen noch erfaßt werden können: *Lithium* $3 \cdot 10^{-4}$, *Natrium* $2 \cdot 10^{-4}$, *Kalium* $2 \cdot 10^{-3}$, *Calcium* $2 \cdot 10^{-3}$, *Strontium* $3 \cdot 10^{-3}$ *und Barium* $2 \cdot 10^{-1}$ *mg/l.* Die elektrische Schaltung des nach dem Kompensationsprinzip arbeitenden Meßteils, bei dem die Nullanzeige durch eine Kathodenstrahlröhre erfolgt, wird eingehend beschrieben. Im übrigen bestimmen die Verff. die Lösungsgeschwindigkeiten abweichend von der gebräuchlichen Pulvermethode an einem Glasstäbchen genau definierter Oberfläche (5—10 cm²) und verwenden eine strömende Lösungsflüssigkeit, um die Reaktionsprodukte laufend zu entfernen. Es werden Meßergebnisse an Mehrkomponentengläsern mitgeteilt.

[1] Glastechn. Ber. **33**, 206—213 (1960). Inst. für allgem. und anorg. Chemie, Univ. Budapest (Ungarn). F. Rosendahl

Über die spektralanalytische Bestimmung der Chloride des Kaliums, Calciums und Natriums in Flußmittelsalzen berichten N. L. Fiškova und L. N. Komlev[1]. Man löst 10 g Probe in Wasser zu einem Volumen von 100 ml und filtriert den unlöslichen Rückstand ab. 50 ml des die Chloride enthaltenden Filtrates werden mit 10 ml Salzsäure (D 1,18), 5 g NH_4Cl und 2 ml 10%iger Co $(NO_3)_2$-Lösung (als innerer Standard) versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wird nun mittels eines Fulgurators[2] in die Funkenentladungszone eingeführt, und nach 60 sec Vorfunkzeit wird 30 sec exponiert. Die entsprechenden Standardlösungen werden aus reinen Salzen hergestellt und ständig mitgemessen, um dem störenden Einfluß der Salzsäure und der Chloride untereinander Rechnung zu tragen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 566—567 (1960) [Russisch]. Buntmetall-Werk, Podolsk (UdSSR). — [2] Fiškova, N. L., u. M. M. Rysina: Zavodskaja Laborat. **25**, 1459 (1959); vgl. diese Z. **177**, 133 (1960). O. Gautsch

Ein spektrographisches Verfahren zur Analyse von Säuren höchster Reinheit beschreiben J. H. Oldfield und E. P. Bridge[1]. 10 ml der Probe werden mit 1 ml 0,1 n Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Dann wird 1,0 mg Kupfer als Bezugselement in 1 ml 0,1 n schwefelsaurer Lösung zugegeben und die gesamte Substanzmenge auf eine leicht ausgedrehte Graphitelektrode übertragen. Diese Trägerelektrode wird als Anode eines Gleichstrombogens von 12 Amp. geschaltet. Der Lichtbogen brennt in einem Entladungsgefäß mit Quarzfenster in einer Atmosphäre mit gleichen Anteilen von Argon und Sauerstoff. Die Spektren werden mit einem Hilger-Spektrographen E 478 photographisch aufgenommen und in üblicher Weise

über Eichkurven, für die eine Reihe von Beispielen wiedergegeben werden, ausgewertet. Die Bestimmungen erstrecken sich auf Mg, Mn, Cr, Bi, Al, Ni, Mo, Be, Ti, Co, Ge, In, Zr, Zn, Fe, Pb und Ca. Die Variationskoeffizienten liegen im Bereich von 0,2—0,05 μg zwischen 5 und 16% und im Bereich von 0,02 μg zwischen 15 und 25%. Die Grenzen für die quantitativen Bestimmungen liegen bei 0,01 μg für Mg, Be und Co, 0,02 μg für Mn, Cr, Bi, Mo, Ni, Ti und Ga, 0,1 μg für Al, Zr, Zn, Pb und In und 0,2 μg für Fe. Die Nachweisgrenzen sind zum Teil erheblich niedriger.

[1] Analyst **85**, 97—104 (1960). Admiralty Materials Lab., Holton Heath, Poole, Dorset (England). J. VAN CALKER

Die Bestimmung von Gallium und Indium in glycerinhaltigen galvanischen Bädern beschreibt E. P. COCOZZA[1]. Die Methode ist für Lösungen anwendbar, die Ga und In in einem Molverhältnis bis zu 1:25 enthalten. Nach Abtrennung des Galliums als Chlorokomplex[2] durch selektive Extraktion mit Äther, werden beide Elemente mit ÄDTA gegen Kupfer-PAN als Indicator[3] titriert. Der mittlere Fehler beträgt etwa 1,2% bei Ga bzw. 0,6% bei In. — *Arbeitsweise.* Eine Probe des galvanischen Bades, die etwa 13—15 mg Ga enthält, wird mit Wasser bzw. konz. Salzsäure versetzt, so daß das Gesamtvolumen 50 ml beträgt und die Lösung 6 n an Salzsäure ist. Nun wird die Lösung 2mal mit an 6 n Salzsäure gesätt. Äther extrahiert, anschließend die ätherische Lösung mit ätherhaltiger Salzsäure 3 bis 4mal geschüttelt. — *Gallium.* Der Äther wird am Wasserbad abgetrieben, der Ga-haltige Rückstand in 2%iger Salzsäure gelöst und mit gesätt. Natriumacetatlösung auf p_H 3,5 eingestellt. Nach Erwärmen der Lösung werden 3 Tr. Cu-ÄDTA-Lösung (äquivalente Mengen 0,02 m $CuSO_4$-Lösung und 0,02 m ÄDTA-Lösung vermischt) und 4 Tr. PAN [0,1%ige Lösung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol in 95%igem Äthanol] zugegeben, worauf mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Auftreten einer klaren gelben Farbe titriert wird. — *Indium.* Alle wäßrigen Lösungen, die bei der Ätherextraktion anfallen, werden vereinigt, der Äther wird abgetrieben, und die Lösungen werden mit gesätt. Natriumacetatlösung auf p_H 2,5 gebracht. Nun wird, wie bei Ga beschrieben, titriert. Das Erwärmen der Lösung ist nicht nötig.

[1] Chemist-Analyst **49**, 46—47 (1960). Lansdale Tube Co., Lansdale, Pa. (USA). — [2] SANDELL, E. B.: Analyt. Chemistry **19**, 63 (1947); vgl. diese Z. **131**, 53 (1950). — [3] FLASCHKA, H., u. H. ABDINE: Chemist-Analyst **45**, 58 (1956); vgl. diese Z. **156**, 357 (1957). R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Röntgenfluorescenzspektrometrische Bleibestimmung in metallischen Spielzeugfarben. K. MOMOKI, H. MATUOKA, T. INOUE und E. ISHIKAWA[1] geben eine neue Eichmethode für flüssige Proben zur röntgenfluorescenzspektrometrischen Bleibestimmung in Spielzeugfarben an. Durch Intensitätsmessungen an einer Bleiplatte, der Farbprobe und einer bekannten Verdünnung der Probe mit einer bleifreien Farbe gelangen die Verff. in 10 min mit Hilfe von angegebenen Gleichungen zu der gesuchten Bleikonzentration in der Probe. Störungen durch Absorptionseffekte bei verschiedener Matrix werden eliminiert. Für Bleigehalte zwischen 0,4 und 7% wird eine Genauigkeit von 2,5% relativ angegeben.

[1] Jap. Analyst **9**, 432—438 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Univ. Yokohama und Japan Mechanical Toy Inspection Assoc. (Japan). F. ROSENDAHL

Der Wasserstoffgehalt in Silanen wird von H. H. ANDERSON[1] volumetrisch nach Behandeln mit Lauge gemessen. In einer beschriebenen Glasapparatur werden 3—4 ml 95%iges Äthanol von p_H 6,8 mit Kresolrot als Indicator versetzt, das zu

bestimmende Silan wird zugegeben und eine KOH- oder NaOH-Lösung zugefügt. Der innerhalb von 10 min entweichende Wasserstoff wird in einer Bürette aufgefangen und volumetrisch bestimmt (1 Mol H_2 je Mol Si-H).

[1] J. Amer. chem. Soc. **82**, 1323—1325 (1960). Drexel Institute of Technology, Philadelphia, Pa. (USA). E. Bayer

4. Analyse von biologischem Material

Ein Verfahren zur Untersuchung kleiner Mengen von schwach aktiven Stoffwechselprodukten, *die aus Geweben und Bodenflüssigkeiten durch Papierchromatographie* abgetrennt worden waren, beschreiben W. F. Bousquet und J. E. Christian[1]. Hierbei wird das Papier nicht eluiert, sondern selbst in den Flüssigkeitsscintillator gebracht. Der Einfluß des Papieres, das geeignetste Lösungsmittel und das Verhältnis zwischen eingebrachter Aktivität und beobachtetem Zählgrad wurden verfolgt. Zu verschiedenen Proben von Whatman Nr. 1-Filterpapier wurde 1250 dpm ^{14}C-Carboxysalicylsäure gegeben. Die Papiere wurden an der Luft getrocknet, dann in 15 ml einer Scintillatorlösung aus 0,4% 2,5-Diphenyloxazol und 0,05% 1,4-bis[2-(5-Phenyloxazoyl)]-benzol in Toluol gebracht und in einem Tri-Carb Flüssigkeitsscintillationsspektrometer gezählt. Es wurden viel zu hohe Aktivitäten gefunden, wahrscheinlich hervorgerufen durch die Phosphorescenz. Die Verfasser stellten daher ein Scintillationssystem nach R. J. Herberg[2] her aus 500 ml Xylol, 500 ml Dioxan, 300 ml Äthanol, 102 g resublimiertem Naphthalin, 6,5 g 2,5-Diphenyloxazol und 0,13 g 1,4-bis-[2-(5-Phenoxazoyl)]-benzol, das wäßrige Säure löst. Mit diesem System wurden 5 Proben mit Aktivitäten zwischen 313 und 7400 dpm (disintegrations per minute) unter Verwendung eines Benzol-Eisessiggemisches (8:2) als Lösungsmittel und Sichtbarmachen mit Eisen(III)-nitratlösung untersucht. Auch diese Proben zeigten vor der Ansäuerung anormal hohe Aktivitäten (141—210% der Theorie), nach Zusatz von 25 µl konz. Salzsäure je Probe aber etwa 25% des theoretischen Wertes der angewandten Aktivität.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 722—723 (1960). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). — [2] Science (Lancaster, Pa.) **128**, 199 (1958). Liselott Johannson

Die radiochemische Analyse der Leber von Fischen, die 1958 im Pazifischen Ozean gefangen worden waren, haben K. Nagasawa, Y. Kasida und Y. Kido[1] ausgeführt. Die Asche der Leber wurde mittels Ionenaustausch und Fällungsmethoden auf ihren Gehalt an radioaktiven Elementen untersucht. Durch Messung der Halbwertszeit, Absorption und Energie wurden einige Nuklide (^{59}Fe, ^{65}Zn, ^{115m}Cd und ^{90}Sr + ^{90}Y) identifiziert und ihre maximale Konzentration ermittelt.

[1] Jap. Analyst **9**, 310—316 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hyg. Lab. (Japan). L. Acker

Über eine radiochemische Schnellmethode zur Bestimmung des ^{137}Cs-Gehaltes in menschlichen Geweben und Organen sowie in Nahrungsmitteln, radioaktivem fallout und ähnlichem Probematerial berichten N. Yamagata und T. Yamagata. — *Arbeitsweise.* Das Probematerial, das etwa 100 mg K^+ enthalten sollte, wird verascht, mehrmals mit Königswasser eingedampft und der Rückstand mit Säure aufgenommen. Aus dieser Lösung (100—200 ml) werden nach Zusatz von 20 mg Cs^+ als Träger und 20 mg Fe^{3+} einige bei der Bestimmung störende β-aktive Spaltprodukte durch Mitfällung an $Fe(OH)_3$ entfernt. Das im Filtrat enthaltene K^+ und Cs^+ fällt man zusammen bei p_H 8—9 mit Dipikrylamin aus. Zur K-Cs-Trennung wird der Niederschlag in 20 ml Isobutylmethylketon gelöst, die Kationen werden durch 3maliges Ausschütteln mit jeweils 20 ml 2 n Salzsäure in die wäßrige Phase

übergeführt und die vereinigten wäßrigen Lösungen eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 100 ml Wasser auf, fällt daraus das Caesium mit H_2PtCl_6 und wägt den über ein gewogenes Filterscheibchen abgesaugten und bei 110° C getrockneten Niederschlag zur Bestimmung der Cs-Ausbeute. Unter einer β-Zählanordnung mit niedriger Nullrate wird der Niederschlag gemessen. Die Meßwerte werden hinsichtlich Selbstabsorption und Rückstreuung korrigiert. — Überprüfungen des Trennungsganges unter Verwendung der radioaktiven Nuklide ^{89}Sr, ^{144}Ce und ^{91}Y zeigten, daß bei der ‚scavenger"-Fällung mit $Fe(OH)_3$ mehr als 99% des vorhandenen Ce und Y, dagegen nur etwa 17% des Sr entfernt werden; Sr wird jedoch durch die beiden folgenden Fällungen wirkungsvoll abgereichert. Der auf den gesamten Trennungsgang bezogene Dekontaminierungsfaktor für diese drei Elemente ist größer als 10^4. Bei niedrigen ^{137}Cs-Konzentrationen müssen die Meßwerte noch hinsichtlich eines etwaigen ^{40}K- oder ^{87}Rb-Gehaltes des präparierten Niederschlages, der nach flammenphotometrischen K- und Rb-Bestimmungen berechnet werden kann, korrigiert werden. — Die an einem an Herzkrankheit verstorbenen jungen Mann bestimmten ^{137}Cs-Konzentrationen in verschiedenen Organen, die zwischen 370 (*Rippe*) und 8 (*Milz*) $\mu\mu c$ ^{137}Cs/g K liegen, werden angegeben.

[1] Analyst **85**, 282—285 (1960). Kiriu College of Technology, Gunma Univ., Kiriu (Japan). K. H. Neeb

Bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung in heparinisiertem Blutplasma oder in phosphathaltigen Eiweißlösungen beobachtet H. Glasmacher[1], daß die Calciumintensität von der Aufbewahrungsdauer und -temperatur abhängt. Die Calciumintensität steigt mit der Aufbewahrungsdauer an. Der Effekt ist bei höherer Aufbewahrungstemperatur ausgeprägter. Die Untersuchungen des Verf. erstreckten sich über Aufbewahrungszeiten von 1—20 Std und wurden bei 0°, 20° und 37° C durchgeführt. Außerdem teilt der Verf. mit, daß mit steigender Phosphatkonzentration die relative Erhöhung der Calciumintensität größer ist. Parallel zum Anstieg der Calciumemission wächst die α-Aminostickstoffkonzentration, die ein Maß für die Eiweißautolyse ist. Enteiweißt man unmittelbar nach der Entnahme das Blutplasma, so tritt der Effekt im eiweißfreien Filtrat nicht auf. Der Verf. deutet den Effekt dadurch, daß durch autolytische und strukturelle Eiweißveränderungen Calciumverbindungen gebildet werden, die die Calciumphosphatverbindungen, die bekanntermaßen intensitätsmindernd wirken, verdrängen. Für die Praxis ist es deshalb ratsam, die unmittelbare flammenphotometrische Calciumbestimmung nur an frischen Plasmaproben durchzuführen, oder das Calcium zuvor als Oxalat abzutrennen.

[1] Arzneimittel-Forsch. **9**, 671—672 (1959). Physiolog. chem. Inst. und Augenklinik, Univ. Bonn. F. Rosendahl

Die spektrographische Bestimmung des Gesamtstrontiums in Knochen, Milch und Pflanzen beschreiben R. V. Jury, M. S. W. Webb und R. J. Webb[1], wobei sie auf ältere Untersuchungen von Hodges[2] zurückgreifen, deren Verfahren in geeigneter Weise abgeändert wird. Das veraschte Knochenmaterial wird fein pulverisiert, mit Graphitpulver und entwässertem Kupfersulfat vermischt und zu Tabletten gepreßt, die auf einer vorgeformten hinterdrehten Graphitanode im Gleichstrombogen bei 7 A verdampft und angeregt werden. Die Spektren werden mit einem 3 m-Gitterspektrographen von Hilger bzw. dem großen Quarzspektrographen von Hilger aufgenommen, in üblicher Weise photometriert und mit Cu als Bezugselement über Eichkurven ausgewertet. Die effektiven Konzentrationen liegen für die Strontiumbestimmung in der Asche bei 50—350 ppm bei einem Variationskoeffizienten der Einzelaufnahmen von 6% im Bereich von 90 ppm.

Bei Milch und Pflanzenmaterial werden Strontium und Calcium als unlösliche Oxalate abgetrennt und Sr gesondert, entweder nach dem für Knochen entwickelten o.a. Verfahren, oder auf flammenphotometrischem Wege bestimmt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 145—152 (1960). AERE, Woolwich Outstation, London (England). — [2] HODGES, R. H., N. S. MACDONALD, R. NUSBAUM, R. STEARNS, F. EZMIRLIAN, P. SPAIN u. C. MACARTHUR: J. biol. Chemistry **185**, 519 (1950). J. VAN CALKER

Die polarographische Bestimmung des Thalliums in biologischem Material (Exkrementen von Ratten) ist nach Untersuchungen von S. PETRI und T. LIPIEC[1] wie folgt durchzuführen: 10 g feste Stoffe oder 50 ml Harn versetzt man im mit einem Trichter verschlossenen Kjeldahl-Kolben mit 3—5 ml konz. Schwefelsäure und in kleinen Portionen mit insgesamt 10 ml konz. Salpetersäure. Man erhitzt auf dem Sandbad anfangs vorsichtig und dann stark bis zur Aufhellung, gibt vorsichtig 5—10 ml 60%ige Perchlorsäure zu und setzt das intensive Erhitzen fort. Die Veraschung ist beendet, wenn die Flüssigkeit völlig klar geworden ist und ihr Volumen nur noch die Hälfte der anfangs zugefügten Schwefelsäuremenge beträgt. Nach dem Auskühlen dampft man die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad, dann auf dem Sandbad zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf und macht mit Ammoniak alkalisch. Dieser Lösung fügt man etwa 0,2 g Natriumsulfit zu und füllt auf 10 ml mit Wasser auf und polarographiert von 0,3 bis 0,8 V unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode und der gesätt. Kalomelektrode bei 25 ± 0,1° C. Die Eichkurve gewinnt man durch die analoge Analyse von Kot- und Harnproben mit bekannten Thalliumgehalten. Bei Thalliummengen von mehr als 10 µg beträgt der Fehler etwa 20%, bei 50 µg verringert er sich auf etwa 10%. Die Gegenwart von Eisen und Blei stört die Bestimmung nicht; Kupfer stört. Man kann die Bestimmung jedoch auch in Anwesenheit von Kupfer ausführen, wenn man die wäßrige Lösung des Trockenrückstands mit etwa 0,2 g Natriumcarbonat und überschüssiger Essigsäure sowie 1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung versetzt. Die Lösung weist dann einen p_H-Wert von 3,5—4 auf und enthält keinen Sauerstoff. Nach Entweichen der Kohlendioxydbläschen nimmt man die polarographische Kurve auf. Die Stufe des Kupfers befindet sich vor der des Thalliums bei —0,3 V und die Stufe des Bleis ist auf —1,1 V verschoben; das Halbstufenpotential des Thalliums verbleibt bei —0,5 V.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 197—200 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Łódź (Polen). H. FREYTAG

Eine einfache Methode zur Bestimmung der CO_2-Spannung im Blut gibt D. MENDEL[1] an. Die dafür benötigte kleine Apparatur, die in einer Schnittzeichnung abgebildet ist, ist eine Weiterentwicklung der vom Verf.[2] angegebenen Elektrodenspritze zur direkten Messung des Blut-p_H-Wertes. p_{CO_2} im Blut bestimmt man dann nach den Verfahren von A. KAHN[3] und P. ASTRUP[4], indem man zuerst den p_H-Wert im Gesamtblut mißt, das zugehörige Plasma mit einem Gasgemisch durchperlt, das 5% CO_2 enthält, und dann wieder eine p_H-Messung vornimmt. Aus Nomogrammen[3,4] läßt sich der p_{CO_2}-Wert des Originalblutes entnehmen. Die Ergebnisse stimmen mit denen anderer Methoden auf ± 2 mm überein und entsprechen klinischen Anforderungen. Für genauere Untersuchungen muß man ein zweites Mal mit einem Gasgemisch anderer CO_2-Konzentration durchperlen. Der Vorgang ist genau beschrieben.

[1] Lancet **1960**, I, 807. Inst. Cardiology, London W. 1 (England). — [2] MENDEL, D.: Lancet **1957**, I, 1125. — [3] J. Lab. clin. Med. **46**, 312 (1955); vgl. diese Z. **151**, 388 (1956). — [4] Scand. J. clin. Lab. Invest. **8**, 30 (1956). E. MÜLLER, Würzburg